



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

ANTONIA REGINA DOS SANTOS GOIS

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA
COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NA FRAÇÃO AQUOSA DE
BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DA SEMENTE DE GOIABA**

RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Janeiro, 2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA
COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES NA FRAÇÃO AQUOSA DE
BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DA SEMENTE DE GOIABA**

Relatório de estágio supervisionado
em química apresentado ao
Departamento de Química, da
Universidade Federal de Sergipe, para
a obtenção do título de Graduação em
Química.

Orientador: Prof^a. Dra. Lisiane Dos Santos Freitas

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Janeiro, 2019

COMISSÃO EXAMINADORA:

ORIENTADOR: Prof.^aDra. Lisiane dos Santos Freitas

1º MEMBRO TIT.: Prof.^a Dra. Flaviana Cardoso Damasceno

2º MEMBRO TIT.: M.Sc. Solange da Conceição Almeida Cerqueira

RESUMO

A fase aquosa proveniente do processo de pirólise é constituída por uma mistura complexa rica em compostos orgânicos, entre eles, açúcares, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, álcoois, furanos e compostos fenólicos. Estes compostos podem ser recuperados e reaproveitados na indústria petroquímica minimizando a dependência do petróleo. O trabalho busca estudar parâmetros para o método de extração líquido-líquido assistido por micro-ondas para compostos fenólicos presentes na fração aquosa de bio-óleo oriundo da pirólise de semente de goiaba. O processo de pirólise foi realizado com cerca de 300 g da biomassa a 600°C com um fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹, a separação das fases orgânica/aquosa foi realizada por decantação. Para avaliar a composição dos compostos orgânicos presentes na fase aquosa foi aplicada a extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE) utilizando como solvente o acetato de etila. Os parâmetros utilizados na extração foram avaliados estatisticamente utilizando um planejamento experimental 2², em duplicata, onde as variáveis de estudo foram o volume e a potência nos tempos de 60 e 180 segundos. Para avaliar a influência das micro-ondas na extração dos compostos fenólicos presentes na fração aquosa foram monitorados 14 compostos, onde foi possível quantificar 12 destes sendo eles: fenol, *o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol, 4-etilfenol, guaiacol, 2,5-dimetilfenol, *o*-catecol, resorcinol, 4-metilcatecol, 2,6-dimetoxifenol e eugenol. O *o*-catecol foi o composto que apresentou a maior concentração (cerca de 29%) no extrato da fração aquosa dentre eles. O micro-ondas além de permitir usar um tempo curto de extração, mostrou que em volumes menores há uma melhor eficiência na extração sendo um método economicamente viável, onde a melhor condição foi realizada na potência de 100 W, volume de 2 mL no tempo de 60 segundos.

Palavras-chave: Compostos fenólicos; Fração aquosa; Bio-óleo; Pirólise; Extração; Micro-ondas.

Sumário

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 | Biomassa | 1 |
| 1.2 | Produção do Bio-óleo/Fração Aquosa..... | 2 |
| 1.3 | Fração Aquosa | 3 |
| 1.5 | Métodos de extração aplicados na fração aquosa de bio-óleo | 5 |
| 1.5.1 | Extração líquido-líquido convencional (LLE) | 5 |
| 1.5.2 | Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE) | 7 |
| 1.6 | Análise e caracterização da fração aquosa de bio-óleo | 8 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 9 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 9 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 9 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 10 |
| 3.1 | Reagentes e Soluções | 10 |
| 3.2 | Preparo da Amostra | 10 |
| 3.3 | Pirólise | 10 |
| 3.4 | Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE) | 11 |
| 3.4.1 | Análise estatística | 11 |
| 3.5 | Análise quantitativa de fenóis por GC/MS..... | 12 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 14 |
| 4.1 | Caracterização do extrato da fração aquosa por GC/MS..... | 14 |
| 4.2 | Análise quantitativa da extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE)..... | 16 |
| 4.3 | Tratamento estatístico dos dados | 19 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 24 |
| 6 | PERSPECTIVAS DO TRABALHO..... | 25 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 25 |
| 8 | ANEXOS..... | 27 |
| 9 | APÊNDICE | 34 |

*Ao menino Jesus que me deu força
todas as vezes em que o clamei e à
minha família por me apoiar em todas
as decisões.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido força e coragem nos momentos que pensei em fraquejar, por toda proteção.

Aos amores da minha vida, meus pais, Rosa e Domingos, e meus irmãos, Mariana, Antonio e Rafael por estarem sempre do meu lado, pela ajuda em tudo que eu preciso, por todo esforço para que eu pudesse estudar, pelos quais todo esforço vale a pena.

À pessoa que me acompanhou durante grande parte desses anos de graduação suportando meus dias de estresse, João Victor Reis, que permaneceu do meu lado o tempo inteiro.

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Lisiane dos Santos Freitas, pela amizade, confiança em ter me aceitado no seu grupo de pesquisa e por todo o conhecimento compartilhado, são coisas que levarei comigo pelo resto da vida.

Aos integrantes meu grupo de pesquisa, Solange, Roberta, Laryssa, Leslie, Thiago, Diego e Honnara, pelo companheirismo e trabalho em grupo, pelos bons momentos e principalmente aos amigos ganhei, estarão sempre comigo.

Aos amigos de longa data, em especial aqueles que formaram um grupo chamado FriendZone durante o ensino médio e tornaram meus dias mais felizes, em destaque Dog por ser meu irmão do coração.

Às melhores pessoas que conheci no curso e fizeram meus primeiros semestres mais leves, Neto, Doroth, Lucas, Gladston e Esther, e aqueles que ainda estão comigo participando dessa reta final, Leo, Luana, Gabriela, Wenes, Christian e Rhayza, por todo apoio e companheirismo.

Aos professores do Departamento de Química, por todo o conhecimento passado adiante.

À UFS, ao Laboratório de Análises Cromatográficas (LAC), ao CNPQ, por todo apoio estrutural e financeiro.

Enfim, a todos que torceram por mim e de forma direta ou indireta contribuíram para esse sonho.

Meu muito obrigada!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSTFA – Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida

GC/MS – Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massas (do inglês gas Chromatography/ Mass Spectrometry)

LLE – Extração líquido-líquido (do inglês Liquid-liquid extraction)

MALLE – Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (do inglês Microwave-assisted liquid-liquid extraction)

TIC – Cromatograma de Íons Totais (do inglês total ion chromatogram)

SIM – Monitoramento de íons selecionados (do inglês selected ions monitoring)

MEC – Célula de eletrólise microbiana (do inglês microbial electrolysis cell)

TOC – Carbono orgânico total (do inglês total organic carbono)

SPE – Extração em fase sólida (do inglês solid phase extraction)

GCxGC

/TOFMS – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente com espectrometria de massa de tempo de voo (do inglês two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry)

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estrutura de alguns compostos fenólicos..... | 4 |
| Figura 2. Sistema de micro-ondas monomodo da CEM..... | 8 |
| Figura 3. Cromatograma de Íons Totais (TIC) representativo da fração aquosa de pirólise de semente de goiaba..... | 14 |
| Figura 4. Distribuição dos compostos presentes na fração aquosa por classe química..... | 15 |
| Figura 5. Cromatograma do monitoramento de íons (SIM) representativo da fração aquosa de semente de goiaba analisada via GC/MS..... | 17 |
| Figura 6. Recuperação dos compostos fenólicos em diferentes parâmetros utilizando MALLE..... | 18 |
| Figura 7. Diagramas de Pareto para as extrações líquido-líquido assistida por micro-ondas em 60 segundos (A) e 180 segundos (B)..... | 20 |
| Figura 8. Gráficos de superfície de resposta para a potência (W) <i>versus</i> volume (mL) em 60 segundos (A) em 180 segundos (B)..... | 22 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Planejamento experimental (2 ²) realizado na extração assistida por micro-ondas..... | 12 |
| Tabela 2. Condições cromatográficas de análises no GC/MS..... | 13 |
| Tabela 3. Íons monitorados e tempos de retenção dos compostos fenólicos analisados por GC/MS..... | 13 |
| Tabela 4. Matriz de planejamento e as respostas..... | 19 |

1 INTRODUÇÃO

A fração aquosa oriunda do processo de pirólise da biomassa pode ser encontrada em uma faixa de 15 a 30% do peso do produto líquido de maior interesse, o bio-óleo. Esta fase aquosa é caracterizada por ter em sua composição ácidos de cadeia curta como o ácido acético, fenóis, dentre outros compostos oxigenados não podendo ser usada diretamente como combustível [1].

Os compostos químicos de maior polaridade (fenóis, furanos, ácidos de cadeia curta, etc.) possuem altos coeficientes de distribuição para a água ocasionando um aumento na concentração desses compostos na fase aquosa durante o processo de pirólise [2]. Esses compostos possuem um alto valor agregado para a indústria, principalmente os compostos fenólicos, que possuem uma vasta aplicabilidade e são reconhecidos como matérias primas ou intermediários na síntese de produtos farmacêuticos, sabores de alimentos, herbicidas e principalmente na produção de resina e adesivos [3].

A toxicidade dos fenóis é outro fator importante que exige uma atenção para evitar a liberação em efluentes industriais. A concentração deve ser extremamente baixa e limitada, a máxima permitida para fenol em águas potáveis estabelecida pela EPA é de 1,0 µg/L [4], pois podem alterar a biota do local, causando problemas a saúde que se estende desde irritação da pele a problemas no fígado, pulmões e rins [5].

Devido à complexidade na composição da fração aquosa e a aplicabilidade de seus compostos, o presente trabalho estudou o processo de extração líquido-líquido assistida por micro-ondas para a partição de compostos fenólicos presentes na fração aquosa da pirólise de semente de goiaba.

1.1 Biomassa

O aumento nas concentrações dos gases no efeito estufa é causado em sua maioria pela emissão de CO₂ na atmosfera devido a queima de combustíveis fósseis, onde temos como principais o petróleo e o gás natural. O uso da biomassa como alternativa a utilização do petróleo vem sendo estudado com o intuito de substituição de insumos para a indústria química e de energia, devido as suas

vantagens econômicas e sustentáveis [6]. A biomassa como matéria prima tem uma grande vantagem econômica por ser proveniente de resíduos, seja ele agrícola, florestal, urbano ou até mesmo esterco animal, sem qualquer competição direta com alimentos e a indústria alimentícia, este tipo de fonte energética já possui grande aplicação no Canadá com fornecimento de energia de cerca de 650 PJ/ano ($PJ=10^{15}$ joules) ao país [7].

A biomassa pode ser classificada como lignocelulósica, quando em sua composição há predominantemente a presença de lignina (20-30%), celulose (40-45%) e hemicelulose (25-35%) [8]. Dentre as biomassas com características lignocelulósicas podemos destacar a semente de goiaba (*Psidium guajava* L.). Segundo o SEBRAE [9], o Brasil é o maior produtor de goiaba vermelha, enquanto que a Índia está em primeiro na produção de goiabas brancas. Em 2016 foram produzidas aproximadamente 415000 toneladas de goiaba no Brasil, onde cerca de 30% vira resíduo de despulpamento, sendo 6% desse resíduo as sementes, que é descartado de forma inadequada [10, 11].

A biomassa lignocelulósica possui mecanismos estruturais e químicos complexos, que permite que seu processo de conversão seja necessariamente termoquímico, como no caso da celulose que em altas temperaturas há energia necessária para a quebra rápida das ligações glicosídicas e evaporação dos produtos gerados, tendendo a uma maior produção de produtos gasosos. Dentre suas possíveis aplicações, a biomassa foi reconhecida como matéria-prima sustentável com potencial para a produção de biocombustíveis, biomateriais e compostos químicos de valor agregado [1, 12].

1.2 Produção do Bio-óleo/Fração Aquosa

O processo de pirólise é a decomposição térmica da biomassa sem a presença de oxigênio sob atmosfera inerte em altas temperaturas e resulta em três produtos, gasoso (biogás), sólido (bio-carvão) e líquido (bio-óleo e fração aquosa). Esse processo pode ser realizado em intervalos de tempo longos ou curtos, e os rendimentos e a composição dos produtos da pirólise dependem significativamente das condições e do tipo de processo. Na pirólise rápida a formação do produto líquido é favorecido e ocorre a temperaturas moderadas, enquanto que na lenta a

produção majoritária é do produto sólido (bio-carvão) e ocorre a temperaturas mais baixas do que nos demais processos [13, 14].

O produto líquido é uma mistura complexa escura de gases condensados de uma variedade de classes de compostos químicos, com diferentes propriedades químicas e físicas. Dentre as propriedades físico-químicas do bio-óleo pode-se citar a alta viscosidade, densidade, teor de água entre 15 a 30%, corrosividade, instabilidade e complexibilidade química [15]. Ele pode ser usado em aplicações relacionadas a energia ou indústria química, a água presente, que apresenta grande quantidade de produtos químicos de valor agregados, é de grande interesse para aplicação na indústria de produtos químicos, resinas fenólicas, solventes, entre outros [14].

1.3 Fração Aquosa

A fase aquosa é gerada durante o processo de pirólise devido a umidade da matéria prima, reações de desidratação, e é recuperada junto com o bio-óleo. Esta é caracterizada como uma mistura complexa de uma multiplicidade de substâncias químicas, onde devido a sua característica polar, arrasta os compostos orgânicos mais polares que têm maior afinidade pela água. Estes compostos constituem principalmente em fenóis e ácidos, os quais são responsáveis pelos baixos valores de pH [16].

A fração aquosa não pode ser usada diretamente como combustível, nem ser descartada sem tratamento. O uso inadequado pode contaminar o ambiente devido a sua composição química complexa e altamente tóxica [17]. Sendo assim, uma variedade de aplicações vem sendo investigada, incluindo reforma da fase aquosa, a extração e recuperação dos produtos químicos de valor agregado [2].

Na literatura são encontrados trabalhos voltados ao aproveitamento e tratamento da fração aquosa. Entre estes trabalhos Lewis et al. [18], estudam a conversão da mistura complexa de compostos orgânicos da fração aquosa de pirólise por MEC (Célula de eletrólise microbiana) para a produção de hidrogênio. Outro trabalho é o de Xu et al. [19], que levando em consideração a alta carga de compostos orgânicos tóxicos gerados durante o processo de pirólise, utilizou os

processos de adsorção e destilação com o objetivo de purificar a água para descarte do efluente.

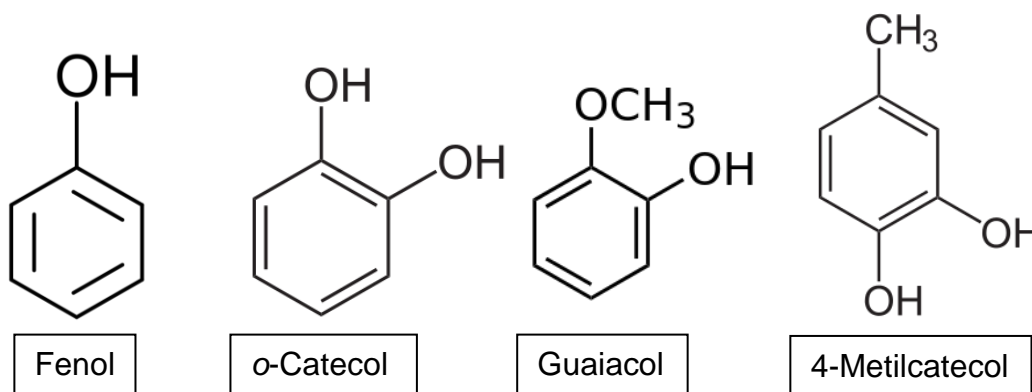
Os trabalhos da literatura que envolvem efluente de pirólise apresentam geralmente características como índice de acidez, teor de carbono orgânico total (TOC), teor de óleos e graxas entre outros [19]. Para avaliar melhor o tratamento a ser adotado é necessário conhecer mais profundamente as características do efluente, observando quais compostos estão presentes na amostra e em que concentração. Para isso a utilização de um método de extração seguro e confiável faz-se necessário para avaliar a complexidade de compostos envolvidos no meio.

O presente trabalho tem como foco estudar a influência da extração líquido-líquido assistida por micro-ondas para a recuperação de compostos fenólicos presente na fração aquosa. Até o presente momento não foram encontrados trabalhos na literatura que retratem a extração assistida por micro-ondas de compostos orgânicos presente na fração aquosa de bio-óleo.

1.4 Compostos Fenólicos

Os fenóis são compostos que possuem uma grande aplicação na indústria como intermediários secundários na produção de surfactantes, fertilizantes, explosivos, tintas, têxteis, entre outros. Sua maior aplicação, cerca de 35%, é destinada na produção de resinas fenólicas [20]. A característica básica que compõe os compostos fenólicos é a presença de um grupo hidroxila (OH) ligado a um anel benzênico, eles também podem ter em sua estrutura grupos metoxi, metila e etila, dentre outros. A Figura 1 apresenta alguns exemplos de compostos fenólicos.

Figura 1. Estrutura de alguns compostos fenólicos.



Quando presente em efluentes são considerados poluentes gerando grande impacto devido a sua alta toxicidade. Podem ser encontrados em água de origem residual de diferentes tipos de indústrias, por exemplo refinarias de petróleo, fábricas de plástico, couro, indústria química, no produto líquido da pirólise, e etc. Graças a limitações e regulamentos ambientais esses compostos devem ser removidos antes de serem descartados. O tratamento de águas residuais pode ser realizado por diversos métodos, como biodegradação, destilação, decomposição térmica e extração líquido-líquido com diferentes solventes, antes de qualquer processo de tratamento é necessário caracterizar o efluente. No processo de pirólise os compostos fenólicos de diferentes tamanhos são formados devido à quebra da lignina, a maioria destes compostos é de valor para a indústria [3, 21].

1.5 Métodos de extração aplicados na fração aquosa de bio-óleo

Para a separação, recuperação e caracterização da fase aquosa do bio-óleo, diversos métodos foram desenvolvidos dentre eles a extração por solvente [22]. A extração por solvente é considerada custo-efetiva, pois pode ser operada a temperatura ambiente e a pressão atmosférica. Os produtos químicos de valor agregado em matrizes aquosas têm como técnicas de recuperação as extrações líquido-líquido (LLE) e em fase sólida (SPE), além dos líquidos iônicos que já foram usados inclusive em extração de ácido acético e furfural de solução aquosa [2, 17, 23]. Sendo o propósito do trabalho avaliar a extração de fenóis por extração líquido-líquido assistida por micro-ondas, serão abordados a revisão de trabalhos que utilizaram a extração líquido-líquido para a recuperação destes analitos em amostras aquosas.

1.5.1 Extração líquido-líquido convencional (LLE)

A extração de compostos orgânicos da fase aquosa do bio-óleo é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de compostos por cromatografia. Além de auxiliar na purificação das amostras, o processo de extração líquido-líquido é uma das metodologias mais adequadas para o fracionamento da fase aquosa [24].

Embora seja classificado como um método clássico, até os dias atuais, a extração líquido-líquido é comumente o método mais simples de extração, inclusive de compostos fenólicos. Ela é baseada na transferência de massa, referente aos analitos, entre duas fases líquidas imiscíveis [25]. Para a recuperação de compostos fenólicos da fase aquosa, Cesari et al. [3], investigaram o uso de vários solventes orgânicos, entre eles, acetato de etila, diclorometano, tolueno e éteres. Kanaujia et al. [26], realizaram a pirólise de torta de sementes de *Jatropha Curcas* e a separação do produto líquido obtido (Bio-óleo/Fração Aquosa) seguida da extração líquido-líquido da fração aquosa. Para recuperação dos compostos orgânicos presentes utilizaram vários solventes, sendo eles, acetato de etila, diclorometano, tetracloreto de carbono, iso-octano, éter dietílico, benzeno, clorofórmio, xileno, hexano e ciclohexano. Os solventes foram selecionados com base em seus diferentes índices de polaridade e capacidade de extração, onde, dentre eles o acetato de etila e o diclorometano apresentaram melhores recuperações, capaz de extrair vários compostos orgânicos com grupos funcionais distintos na fração aquosa.

Pozo et al. [27], fizeram pirólise a partir do resíduo da indústria de azeite de oliva, onde, a partir da separação do produto líquido em fase aquosa e fase não aquosa (orgânica) a extração líquido-líquido, método considerado como adequado para obtenção das frações de interesse, foi realizada na fase aquosa. Usaram como solventes extratores o hexano e o acetato de etila. A fração aquosa apresentou uma variedade de compostos orgânicos com baixa massa molecular, e grande parte fenólicos.

Maciel et al. [17], compararam a extração em fase sólida (SPE) e extração líquido-líquido (LLE) para isolar os compostos orgânicos presentes na fração aquosa da pirólise da palha da cana-de-açúcar. Utilizaram três solventes diferentes e o extrato orgânico foi caracterizado por GC x GC/TOFMS. Apesar da eficiência, os enormes volumes e solventes tóxicos constituem a principal desvantagem da extração líquido-líquido (LLE) relacionada ao uso de solventes orgânicos.

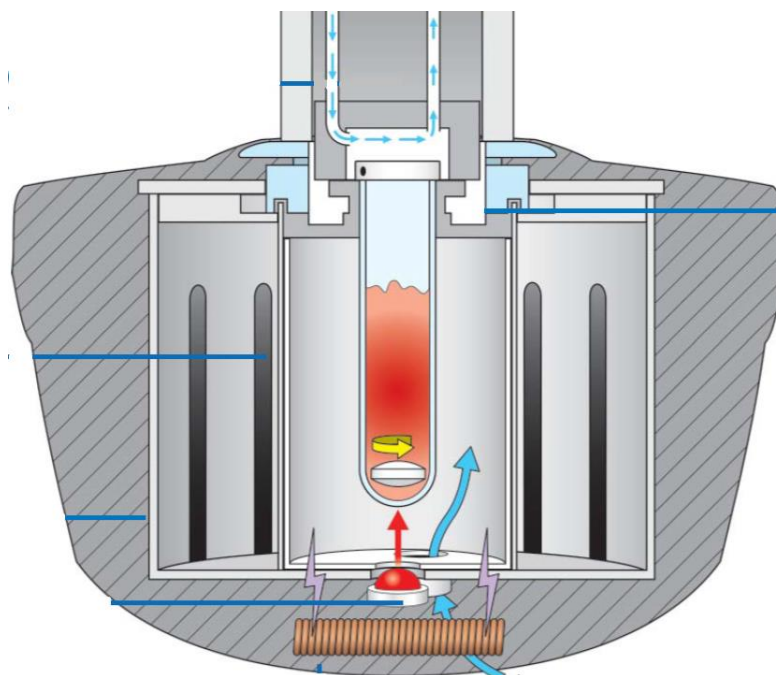
1.5.2 Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE)

O uso da tecnologia de micro-ondas é amplo no campo da química, englobando a síntese de compostos orgânicos e inorgânicos, em processos de catálise, extração com solvente, entre tantas outras aplicações. Uma de suas vantagens é a redução do tempo necessário para realizar processos, e minimização da quantidade de solventes empregados. No processo de extração assistida por micro-ondas, os solventes em contato com as amostras são aquecidos através da energia de micro-ondas, obtendo a partição dos compostos de interesse da amostra para o solvente. O aquecimento via micro-ondas das moléculas ocorre pelo duplo mecanismo de condução iônica e rotação dipolar que acontecem concomitantemente no solvente e na amostra, onde converte energia de micro-ondas em energia térmica, esta rotação ocorre devido ao movimento de moléculas polares ao tentar se alinhar ao campo elétrico oriundo das ondas eletromagnéticas das micro-ondas [28, 29].

Em geral, o micro-ondas pode ser encontrado em monomodo e multi-modo. Ambos os modos diferem em suas cavidades: o monomodo geralmente possui uma cavidade pequena em que a ação das micro-ondas proporciona um campo de alta densidade dessa radiação interagindo na amostra, enquanto que o multimodo é constituído por cavidades maiores onde o campo de micro-ondas é distribuído de forma aleatória resultando uma interação da radiação com a amostra de forma desordenada [30, 31].

O sistema de micro-ondas monomodo está apresentado na Figura 2.

Figura 2. Sistema de micro-ondas monomodo da CEM.



Fonte: CEM Corporation.

Comparando com métodos convencionais, a extração assistida por micro-ondas além de melhorar o sistema de extração, promove uma economia no tempo do processo [32]. Hu et al. [33], usaram um líquido iônico sólido a temperatura ambiente aplicada no método de micro extração líquido-líquido assistida por micro-ondas para a extração e enriquecimento de corantes do Sudão a partir de amostras de suco, utilizando como solvente o 1-etil-3-metilimidazólio ([C2MIM] [PF6]). O processo levou um curto período de tempo sem qualquer equipamento extra ou solvente de extração tóxico tradicional, caracterizado assim como sendo um método rápido, verde, eficaz e sensível.

1.6 Análise e caracterização da fração aquosa de bio-óleo

Devido à grande variedade das biomassas utilizadas no processo de pirólise e principalmente a complexidade dos produtos, bio-óleo e fração aquosa, sua caracterização é indispensável para determinar sua composição e aplicação. A cromatografia gasosa com espectrômetro de massas é um método comumente

utilizado na separação e determinação de compostos seja do bio-óleo ou da fração aquosa.

A junção da Cromatografia gasosa com a espectrometria de massa aumenta o desempenho da análise, já que além da sua competência em seletividade e separação passa a informar a massa molar referente aos íons do analito. A elucidação das estruturas por espectrometria de massas é um caminho para a caracterização de amostras complexas como bio-óleo [34, 35]. Sfetsas et al. [36], detectaram e identificaram uma média de 300 compostos em amostras de óleo de pirólise utilizando GC x GC – TOFMS concedendo uma ampla série de classes de compostos incluindo fenóis, assim como estes também são identificados na fração aquosa [37].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudo da extração líquido-líquido assistida por micro-ondas para a aplicação na recuperação de compostos fenólicos da fração aquosa proveniente da pirólise de semente de goiaba.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver metodologia de extração líquido-líquido de fração aquosa de bio-óleo utilizando micro-ondas;
- Caracterizar o extrato da fração aquosa a partir a extração líquido-líquido assistida por micro-ondas por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS);
- Analisar quantitativamente os compostos fenólicos encontrados na fração aquosa do bio-óleo por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC/MS);

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Soluções

Os experimentos foram realizados utilizando os reagentes: diclorometano (Tedia, EUA; Vetec, Brasil ou Synth, Brasil), acetato de etila (Vetec, Brasil), bifenila, fenol, *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol, 4-etilfenol, 3,5-dimetilfenol, guaiacol, 2,5-dimetilfenol, 4-metoxifenol, *o*-catecol, resorcinol, 4-metilcatecol, 2,6-dimetoxifenol, eugenol (Sigma-Aldrich, Brasil), piridina (Pro Analisi), trimetilsililtrifluoroacetamida (BSTFA) (SUPELCO). O gás empregado nas análises cromatográficas (He) foi adquirido da WHITE MARTINS com pureza superior a 99,99%.

3.2 Preparo da Amostra

As sementes de goiaba (*Psidium guajava* L.) utilizadas no trabalho foram adquiridas na Indústria de Processamento de Polpas e Frutas POMAR localizada na cidade de Aracaju-SE. Na indústria, as goiabas são armazenadas em câmara refrigerada com temperatura de aproximadamente 10 °C e ausência de luminosidade. A coleta foi realizada no mesmo dia do processamento, para o transporte elas foram acondicionadas em caixas isotérmicas fechadas na ausência de luz.

Previamente as sementes foram separadas do resíduo e lavadas em água corrente para a remoção do restante das polpas. Sendo secas em estufa a 60 °C por 5 horas para garantir um teor de umidade inferior a 10 %, afim de evitar uma maior produção de água durante o processo de pirólise, posteriormente armazenadas em potes de vidros a temperatura ambiente.

3.3 Pirólise

O processo de pirólise foi realizado em sistema em escala semi-piloto montado no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (Nuesc), Universidade Tiradentes (UNIT). O sistema de pirólise consiste em: Mufla; Controlador de temperatura conectado à mufla com a opção para controlar a temperatura do forno e a temperatura dentro do reator; Reator de aço inoxidável usado para comportar a biomassa conectado a cinco condensadores para coleta da fração líquida em balões

de vidro redondo; Cilindro de gás nitrogênio conectado ao reator e Banho termostático para condensação dos vapores pirolíticos da marca Microquímica Equipamentos LTDA, modelo MQBTC99-20. O processo de craqueamento das sementes de goiaba foi realizado a temperatura de 600 °C, massa da amostra de aproximadamente 300g, em fluxo de gás N₂ (100 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento do forno (30 °C min⁻¹). Após pirólise foi feita a separação do bio-óleo e fração aquosa por meio de funil de decantação. A fração aquosa correspondeu a aproximadamente 60% da fração líquida da pirólise.

3.4 Extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE)

O processo de extração líquido-líquido assistida por micro-ondas foi realizado no ITP – Laboratório de Engenharia de Bioprocessos, Universidade Tiradentes (UNIT). Adicionou-se 1,0 mL de fração aquosa e volumes diferentes de acetato de etila, variando-os conforme o modelo do planejamento experimental, em tubos de 10 e 5 mL do próprio do equipamento sob agitação constante, sendo este um micro-ondas monomodo da marca CEM modelo DISCOVER SP com potência máxima de 300 W.

3.4.1 Análise estatística

Um planejamento experimental 2², em duplicata, foi construído com o objetivo de otimizar os parâmetros de extração por micro-ondas, variando as condições de potência e razão volume fração aquosa/solvente (A/S) nos tempos de 60 e 180 segundos. Foram realizadas análises de variância bidimensional (ANOVA) em nível de confiança de 95% utilizando o software Statistica 8.0. O delineamento utilizado está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento experimental (2²) realizado na extração assistida por micro-ondas.

| Experimentos | Potência (W) | Relação (A/S) * |
|---------------------|---------------------|------------------------|
| MALLE 1 | -1 (100) | -1 (1:2) |
| MALLE 2 | +1 (200) | -1 (1:2) |
| MALLE 3 | -1 (100) | +1 (1:6) |
| MALLE 4 | +1 (200) | +1 (1:6) |

* A/S = relação amostra/solvente (volume/volume)

3.5 Análise qualitativa e quantitativa de fenóis por GC/MS

As amostras foram derivatizadas antes da análise por GC/MS, para conferir estabilidade térmica e melhor separação dos compostos polares. Foram transferidos para um vial cerca de 3% do extrato (50 µL e 200 µL do extrato orgânico extraído dos volumes 2 e 6 mL, respectivamente), adicionado 60 µL de piridina, 80 µL do derivatizante BSTFA (N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida), 20 µL de bifenila (padrão interno 32 mg/L), em seguida, a solução foi homogeneizada em Vortex® (IKA® VORTEX 1), deixando-a em banho de areia (~ 60 °C) por 40 min na chapa aquecedora marca IKA® C - MAG HP7. O volume final da amostra foi de 1 mL em diclorometano.

A identificação e quantificação dos compostos fenólicos extraídos da fração aquosa foi realizada por cromatografia gasosa /espectrômetro de massas (GC/MS), em um equipamento modelo QP2010 Plus da marca Shimadzu, utilizando hélio (grau de pureza 99,995%) como gás de arraste a um fluxo de 1 mL min⁻¹. As condições cromatográficas para os experimentos estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições cromatográficas de análises no GC/MS.

| Parâmetros | GC/MS |
|---|---|
| Coluna | ZB-5 – 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano (60 m x 0,25 mm DI x 0,25 µm) |
| Split / Volume Injetado | 1:20 / 1,0 µL |
| Temperatura do Injetor | 280 °C |
| Temperatura do Detector | 280 °C |
| Temperatura da fonte | 250 °C |
| Programação da Rampa | 80 °C (2 min), 2 °C min ⁻¹ - 200 °C (1 min), 8 °C min ⁻¹ 280 °C (2 min) |
| Modo de operação do espectro de massas | Modos SIM e SCAN, com ionização de 70 eV |
| Tempo de Análise | 85 min |

Para a análise quantitativa através do monitoramento de íons selecionados foram avaliados 14 compostos fenólicos, referente aos padrões fenólicos utilizados, sendo eles: fenol, *o*-cresol, *p*-cresol, *m*-cresol, 4-etilfenol, 3,5-dimetilfenol, guaiacol, 2,5-dimetilfenol, 4-metoxifenol, *o*-catecol, *m*-catecol, 4-metilcatecol, 2,6-dimetoxifenol e eugenol (Tabela 3). A quantificação dos compostos foi realizada com padronização interna utilizando a Bifenila. A tabela com as curvas de calibração é apresentada no ANEXO A.

Tabela 3. Íons monitorados e tempos de retenção dos compostos fenólicos analisados por GC/MS.

| Composto | Íon (m/z) | Tempo de retenção (min) |
|-------------------------|-----------|-------------------------|
| fenol | 151 | 15,598 |
| <i>o</i>-cresol | 91 | 19,950 |
| <i>p</i>-cresol | 165 | 20,504 |
| <i>m</i>-cresol | 165 | 21,098 |
| 4-etilfenol | 179 | 24,809 |
| 3,5-dimetilfenol | 179 | 25,639 |
| guaiacol | 166 | 25,813 |
| 2,5-dimetilfenol | 179 | 26,495 |

| | | |
|-------------------|-----|--------|
| 4-metoxifenol | 181 | 29,907 |
| o-catecol | 73 | 31,775 |
| resorcinol | 239 | 35,795 |
| 4-metilcatecol | 73 | 36,415 |
| 2,6-dimetoxifenol | 196 | 36,900 |
| eugenol | 206 | 41,288 |
| bifenila (PI)* | 154 | 35,591 |

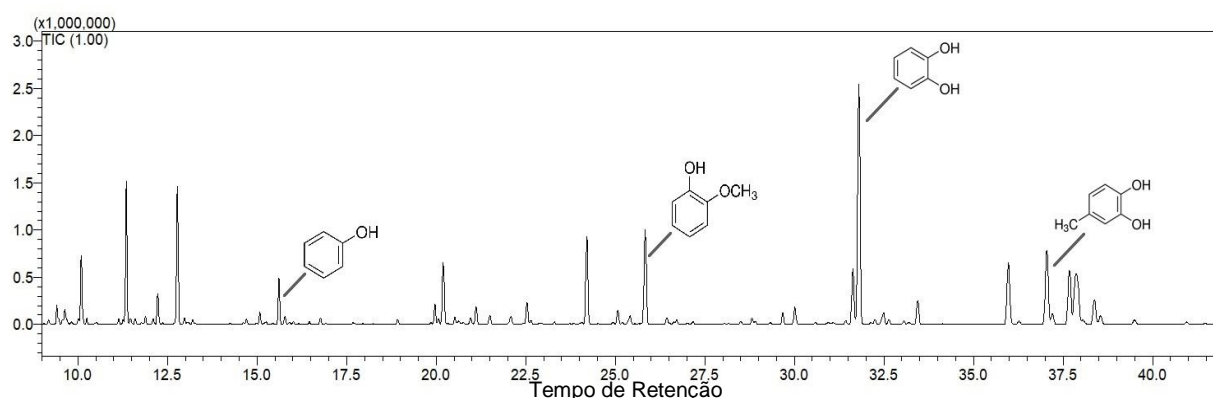
*(PI) Padrão Interno

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do extrato da fração aquosa por GC/MS

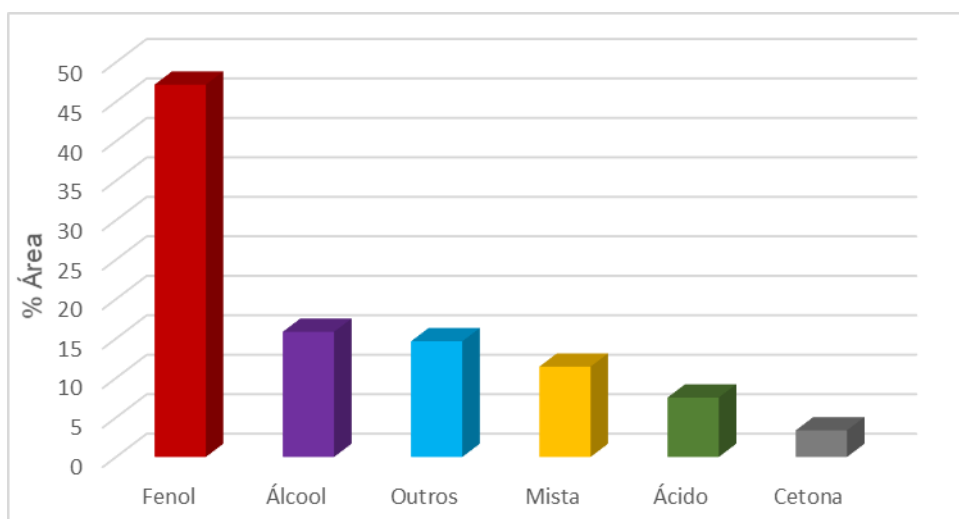
A caracterização da Fração Aquosa realizada em um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas da Shimadzu (GCMS-QP2010) permitiu avaliar qualitativamente a amostra. Realizadas as análises, foi possível identificar cerca de 30% dos picos cromatográficos presentes nos cromatogramas de íons totais (TIC), o restante dos picos presentes não foi identificado por apresentarem um sinal de baixa intensidade, abaixo de 0,10% ou similaridade baixa com o espectro de massas da biblioteca. O tratamento dos cromatogramas para a identificação dos compostos foi realizado através da comparação de seus espectros com os espectros apresentados nas bibliotecas (NIST e WILEY) do software do equipamento, onde apenas os que possuíram similaridade maiores que 75% foram considerados. A tabela com todos os compostos identificados está apresentada no APÊNDICE A.

Figura 3. Cromatograma de Íons Totais (TIC) representativo da fração aquosa de pirólise de semente de goiaba.



A composição da fração aquosa é uma mistura de compostos onde estão presentes cetonas, ácidos, fenóis, nitrogenados, álcoois, compostos funções mistas, entre outros. A depender do tipo de biomassa utilizada e do processo de pirólise essa composição pode variar. No trabalho de Ren e Ye [38], após a pirólise da biomassa (*Panicum virgatum*) os compostos mais abundantes encontrados na fase aquosa foram o levoglucosano e ácidos orgânicos, além de terem observado quantidades consideráveis de furanos, álcoois e compostos fenólicos. Os compostos presentes na fração líquida oriunda da pirólise são de grande aplicação industrial, como em indústrias químicas e petroquímicas, e na produção de resinas [20]. A Figura 4 apresenta o perfil da amostra a partir de suas espécies químicas.

Figura 4. Distribuição dos compostos presentes na fração aquosa por classe química.



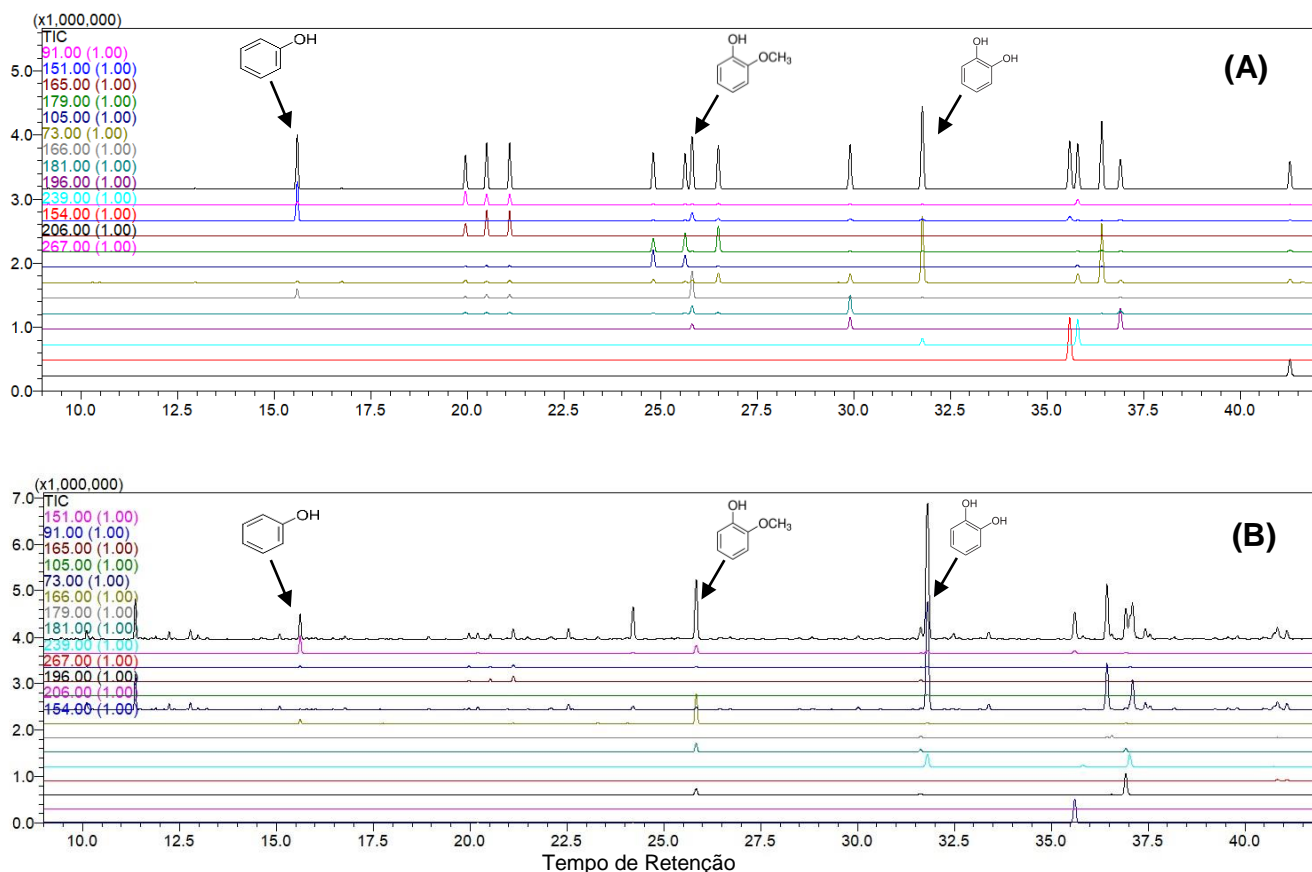
A fração aquosa presente neste trabalho apresentou como compostos majoritários, os fenóis, sendo em maior quantidade o o-catecol (29%) e guaiacol (10%), respectivamente. Também foram encontrados compostos pertencentes à classe dos álcoois, ácidos e cetonas. Com relação aos compostos de cadeia mista, estes apresentam na sua estrutura mais de uma função orgânica, como por exemplo um grupo carboxílico e uma carbonila, enquanto que os compostos identificados qualitativamente em menor quantidade estão especificados como Outros (açúcares, furanos e ésteres). Espécies de cadeia mista, ácidos de cadeia curta e cetonas possuem uma menor quantidade na fase aquosa, chegando as cetonas a terem um percentual em torno de 3% da área relativa total. Devido a afinidade com a fração

aquosa a composição é preponderantemente de compostos de características polares.

4.2 Análise quantitativa da extração líquido-líquido assistida por micro-ondas (MALLE).

A partir das análises qualitativa, foi possível avaliar a classe de compostos orgânicos em maior intensidade na amostra da fração aquosa de pirólise de goiaba. Posteriormente foi construído um método para a quantificação dos principais compostos fenólicos encontrados utilizando o modo de monitoramento de íons selecionados (SIM). Os compostos fenólicos avaliados quantitativamente são: fenol, *o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol, 4-etilfenol, guaiacol, 2,5-dimetilfenol, *o*-catecol, resorcinol, 4-metilcatecol, 2,6-dimetoxifenol e eugenol, que correspondem a aproximadamente 64% em área do total de fenóis identificados. Através do estudo do método de extração foi possível avaliar o comportamento destes compostos variando parâmetros como potência (100 e 200 W) e razão amostra/solvente (1:2 e 1:6) nos tempos de 60 e 180 segundos. As tabelas com a concentração dos compostos fenólicos que foram possíveis de serem quantificados e suas respectivas concentrações estão no APÊNDICE B, onde o *o*-catecol foi o fenol que apresentou maior concentração. A Figura 5 apresenta o cromatograma do monitoramento de íons selecionado.

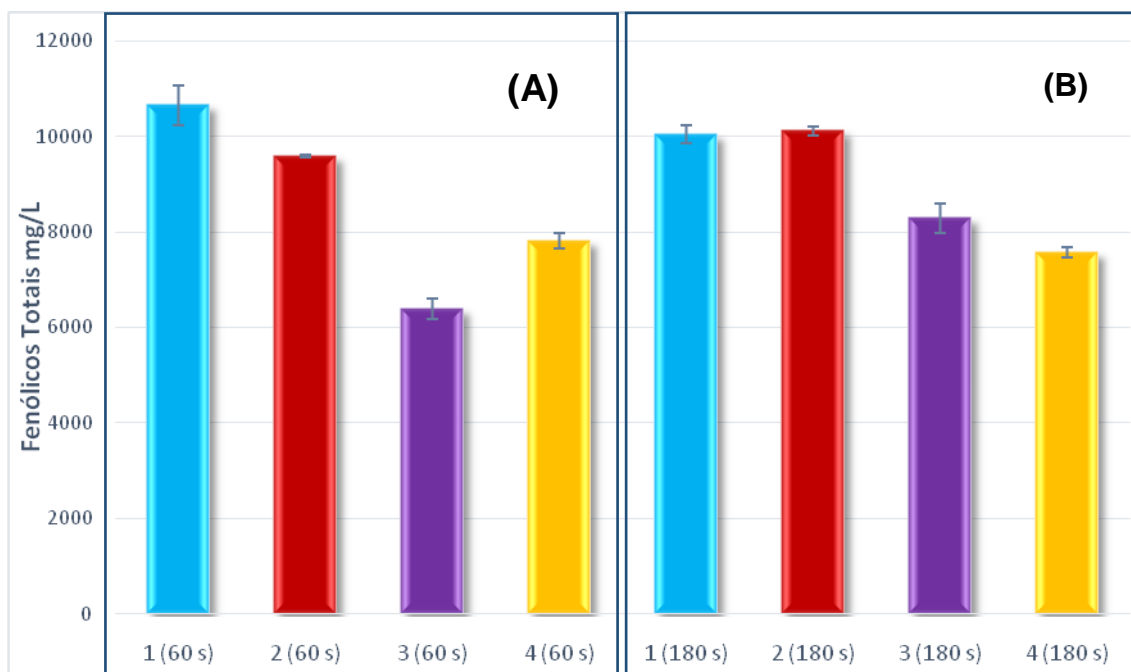
Figura 5. Cromatogramas do monitoramento de íons (SIM) representativo do mix de padrões de fenóis utilizados (A) e da fração aquosa (B) via GC/MS.



No uso do micro-ondas em processos de extração além da escolha do solvente e volume, como em métodos convencionais, o tempo e a potência também são variáveis relevantes a serem considerados que possuem influência para a partição dos compostos orgânicos. É esperado que um volume maior de solvente aumente a recuperação do analito, entretanto, no MALLE o mesmo tratamento pode levar a recuperações menores devido a uma mistura inadequada do solvente com a matriz através das micro-ondas. O aumento do tempo de extração e/ou potência também tem grande influência na recuperação do analito, entretanto, podem levar a degradação de substâncias termolábeis [28].

A Figura 6 apresenta a concentração dos compostos fenólicos quantificados no planejamento de experimentos realizados por MALLE a 60 segundos (A) e 180 segundos (B).

Figura 6. Recuperação dos compostos fenólicos em diferentes parâmetros utilizando MALLE em 60 (A) e 180 (B) segundos.



Condições: Experimentais: (1) P (100W), A/S (1:2); (2) P (200W), A/S (1:2); (3) P (100W), A/S (1:6); 4) P (200W), A/S (1:6).

As maiores concentrações de fenóis foram encontradas nos experimentos onde a razão amostra/solvente de extração usado foi 1:2, nestas condições a concentração de fenólicos totais chegou a mais de 10000 mg.L⁻¹, quando comparado com a extração com 1:6, que chegou no máximo em torno de 8000 mg.L⁻¹, fica evidente a atuação do volume do solvente extrator.

A influência da potência vai depender da quantidade do volume extrator e tempo. Sendo os experimentos 1 e 3, com potência de 100 W aplicada quando esta aumenta de 100 para 200 W em razão 1:2 a 60 segundos a concentração dos compostos fenólicos varia com um pequeno decréscimo e pode ser explicado pela sua degradação térmica, já que com o aumento da potência há consequentemente um aumento na temperatura. Na razão de 1:6 o aumento da potência tem efeito contrário sobre o sistema de extração. Quando a potência atuou por mais tempo (180 segundos) na razão de 1:2 não houve nenhuma variação significativa na concentração, já em 1:6 o aumento da potência provocou um pequeno decréscimo na concentração dos compostos.

Com base nos resultados obtidos e citados acima, um volume menor, como é descrito na literatura [26], proporciona uma melhor extração quando falamos da extração assistida por micro-ondas já que em volumes maiores há uma mistura inadequada do solvente com a matriz. O micro-ondas mostrou eficiência na extração dos compostos fenólicos.

4.3 Tratamento estatístico dos dados

A metodologia de superfícies de resposta é uma técnica estatística de otimização baseada em planejamentos experimentais onde é possível avaliar graficamente a influência dos fatores sobre a resposta. Para que o gráfico possa ser gerado e as variáveis avaliadas em relação a sua significância é necessário inserir os dados para a construção de uma equação matemática possível de gerar um gráfico adequado experimentalmente.

No presente estudo foi realizado um planejamento experimental 2^2 onde a potência e o volume foram as variáveis estudadas em tempos de 60 e 180 segundos. A Tabela 4 apresenta a matriz de planejamento com os valores não codificados utilizados nos oito experimentos e as respostas (concentração dos fenóis) obtidas em cada condição.

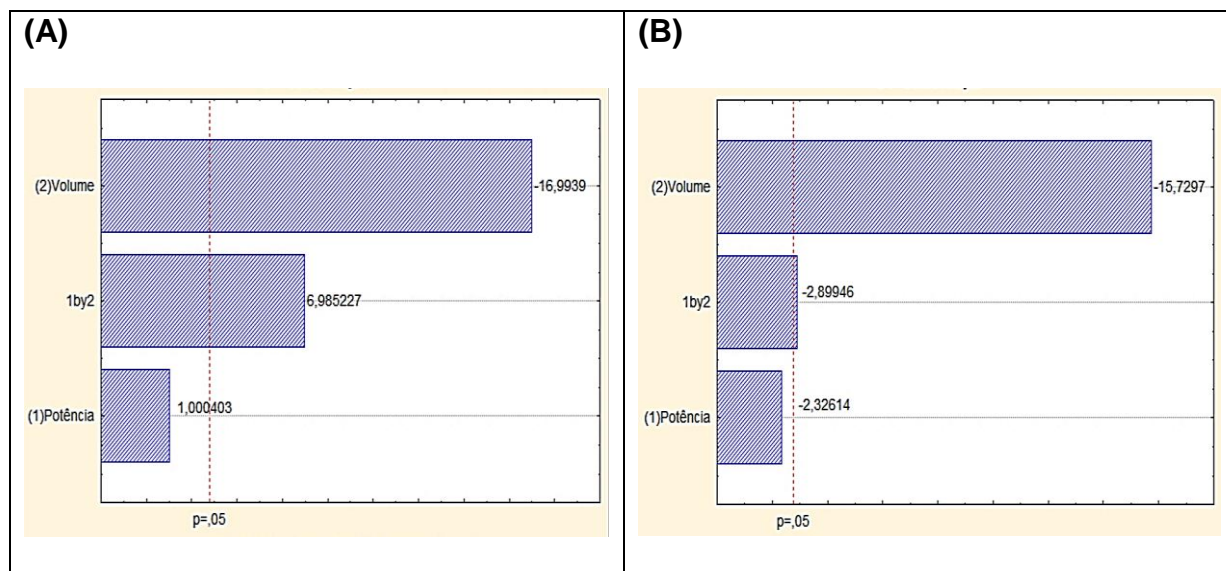
Tabela 4. Matriz de planejamento e as respostas para extração assistida por micro-ondas para compostos fenólicos presentes na fração aquosa da pirólise das sementes de goiaba.

| Ensaio | Potência (W) | Volume (mL) | Tempo 60 s | Tempo 180 s |
|--------|--------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | Concentração (mg. L ⁻¹) | Concentração (mg. L ⁻¹) |
| 1 | 100 | 2 | 10364,0 10953,3 | 10179,9 9914,9 |
| 2 | 200 | 2 | 9572,0 9615,9 | 10191,3 10060,3 |
| 3 | 100 | 6 | 6553,6 6232,1 | 8511,0 8074,5 |
| 4 | 200 | 6 | 7929,3 7697,6 | 7651,1 7505,1 |

O modelo estatístico usado para descrever as respostas do planejamento foi linear em ambos os tempos. A significância estatística foi realizada através da análise da variância com um intervalo de 95% de confiança que reflete em um nível

de significância de 5% ($p\text{-valor}=0,05$). A Figura 7 apresenta o gráfico de Pareto para os modelos propostos.

Figura 7. Diagramas de Pareto para as extrações líquido-líquido assistida por micro-ondas em 60 segundos (A) e 180 segundos (B).



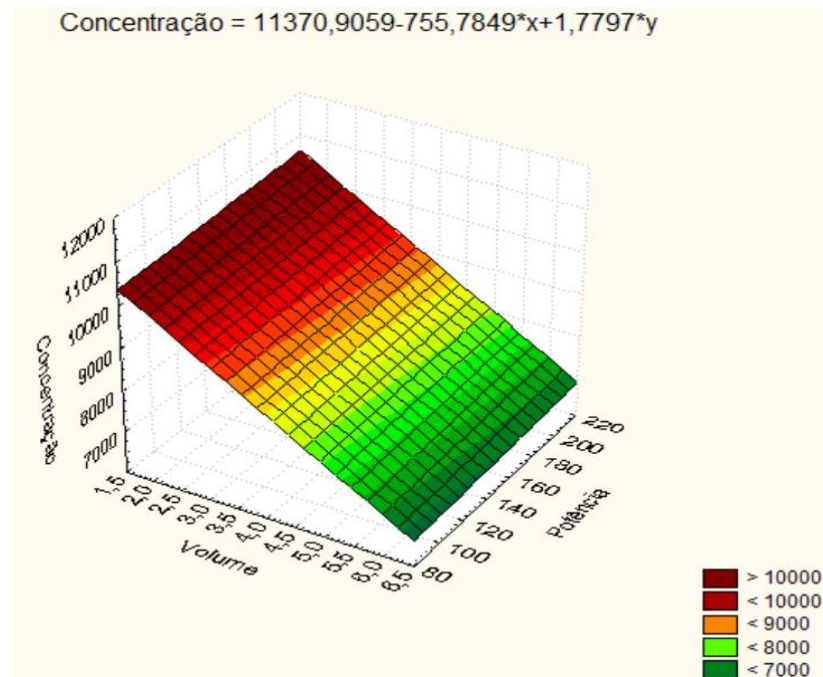
O diagrama de Pareto ordena as frequências das ocorrências em ordem decrescente e auxilia a observação dos efeitos estudados. Os diagramas da Figura 7 mostram o volume como o fator de maior importância, o gráfico mostra que com menores proporções de solventes em relação a amostra, melhores respostas foram alcançadas. A interação das variáveis 1 e 2 também apresentou efeitos significativos para a resposta no nível de significância de 0,05, principalmente para as extrações com 60 segundos. A interação do volume com a potência apresentou comportamentos diferentes para as extrações com 60 e 180 segundos (Figura A e B). Sendo positivo para 60 segundos e efeito negativo para 180 segundos.

O valor do coeficiente de regressão linear no tempo de 60 segundos $R^2=0,98832$ nos permite concluir que o método proposto tem um bom ajuste aos dados, visto que quanto mais próximo de 1 melhor o ajuste do modelo as respostas observadas, onde 98,832% da variação total em torno da média é explicada pela regressão e 1,168% fica para os resíduos. O valor do coeficiente de regressão linear em 180 segundos $R^2=0,98492$ não difere tanto do valor no tempo de 60 segundos, ambos propõem um bom ajuste do modelo.

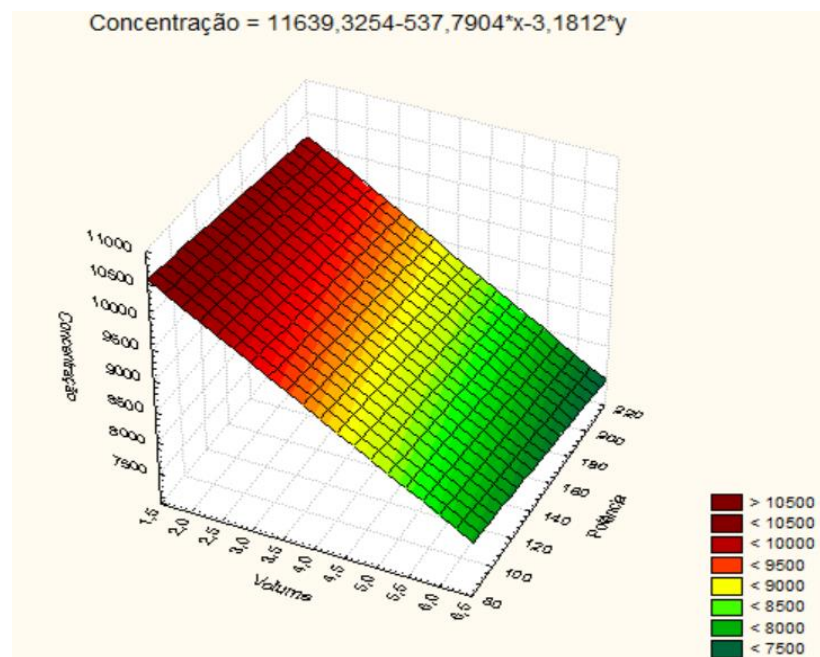
A representação do ajuste linear para o volume e a potência é dada através da Figura 8 que apresenta gráficos tridimensionais obtidos da plotagem em diferentes condições tendo como resposta a concentração de fenólicos totais. Ambos os gráficos (A e B) mostram que houve um aumento na concentração com a diminuição de volume nos dois tempos de extração. A Figura 8 (A) representa o gráfico da potência *versus* volume no tempo de 60 segundos, onde, nestas condições o aumento da resposta é fornecida pela diminuição do volume de extração que pode ser explicado por uma melhor mistura do solvente com a matriz pelas micro-ondas do que em volumes maiores, enquanto que a potência não apresentou uma variação significativa na resposta. Semelhante ao tempo de 60 segundos, o gráfico da figura 8 (B) em 180 segundos também apresentou uma melhor resposta em menores volumes de solvente e não teve uma variação significativa em relação a potência.

Figura 8. Gráficos de superfície de resposta para a potência (W) *versus* volume (mL) em 60 segundos (A) em 180 segundos (B).

(A) 60 segundos



(B) 180 segundos



Sendo assim, um método visando um aumento na extração de compostos fenólicos na fração aquosa por micro-ondas seria trabalhar em volumes menores em potências baixas já que ela não apresentou um efeito significativo, resultando em menor gasto energético e de solvente, chegando assim em melhores resultados.

5 CONCLUSÕES

Considerando que a fração aquosa da pirólise da biomassa é constituída por uma mistura complexa de compostos de alta polaridade de grupos funcionais variados, a metodologia de extração líquido-líquido assistida por micro-ondas foi aplicada e seguida a separação dos compostos por classes funcionais via cromatografia gasosa com espectrometria de massas.

O emprego da metodologia de extração líquido-líquido assistida por micro-ondas usando o acetato de etila como solvente mostrou-se apropriada para extrair os compostos polares presentes na matriz e retratou vantagens em amostras complexas como a fração aquosa, tais como menor volumes de solvente utilizado, menor tempo de extração e consequentemente economia de energia. Dentre as condições utilizadas, em tempos, volumes e potências menores (60seg., 1:2 v/v e 100W) houve um maior rendimento dos compostos fenólicos extraídos.

Os extratos da fração aquosa apresentaram uma grande concentração de compostos fenólicos os quais são oriundos da quebra da estrutura da lignina, presente em biomassa com característica lignocelulósica. Esse resultado é de grande interesse quando levamos em consideração a vasta aplicação desses compostos na indústria.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Produção de artigo científico;
- Otimização do método de extração.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Dhyani V.; Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable Energy*, 2018,129, 695-716.
- [2] Ren, S.; Ye, X. P.; Borole, A. P. Separation of chemical groups from bio-oil water-extract via sequential organic solvent extraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017,123, 30-39.
- [3] Cesari, L.; Canabady-Rochelle, L.; Mutelet, F. Separation of phenols from lignin pyrolysis oil using ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, 209, 2019, 528-534.
- [4] Rigo, M. Estudo de Biodegradação de Compostos Fenólicos em Águas Residuárias. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- [5] Raza, W.; Lee J.; Raza, N.; Luo, Y.; Kim, Ki-H.; Yang, J. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71, 2019, 1-18.
- [6] Bilgili, F.; Koçakb, E.; Bulut, Ü.; Kuşkaya, S. Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 71, 830–845.
- [7] Roy, P.; Dias, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 77, 59–69.

- [8] Papari, S.; Hawboldt, K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52, 1580–1595.
- [9] Sebrae Nacional, O cultivo e o mercado a goiaba, 2016.
- [10] IBGE. Produção Agrícola Municipal (PAM), 43, 2016.
- [11] Farias, S. M. O. C. Avaliação da secagem em diferentes temperaturas sobre o teor de licopeno, carotenoides totais, compostos fenólicos e propriedades tecnológicas do resíduo sólido do beneficiamento da goiaba (*Psidium Guajava*). Dissertação (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- [12] Huang, Y. F.; Chiueh, P. T.; Lo, S. L. A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Sustainable Environment Research*, 2016, 26, 103–109.
- [13] Guedes, R. E.; Luna, A. S.; Torres, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 129, 134-149.
- [14] Brassard, P.; Godbout, S. Raghavan V. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems Engineering*, 2017, 161, 80–92.
- [15] Arnold, S.; Rodriguez-Urbe, A; Misra, M.; Mohanty, A. K. Slow pyrolysis of bio-oil and studies on chemical and physical properties of the resulting new bio-carbon. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172, 2748-2758.
- [16] Chen, D.; Cen, K.; Jing, X.; Gao, J.; Li, C.; Ma, Z. An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment. *Bioresource Technology*, 2017, 233, 150-158.
- [17] Maciel, G. P. S.; Machado, M. E.; Barbara, J. A.; Molin, D. D.; Caramao, E. B.; Jacques, R. A. GC x GC/TOFMS analysis concerning the identification of organic compounds extracted from the aqueous phase of sugarcane straw fast pyrolysis oil. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 85, 198-206.

- [18] Lewis, A. J.; Ren, S.; Ye, X.; Kim, P.; Labbe, N.; Borole, A. P. Hydrogen production from switchgrass via an integrated pyrolysis–microbial electrolysis process. *Bioresource Technology*, 2015, 195, 231-241.
- [19] Xu, R.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91, 263-272.
- [20] Busca, G.; Berardinelli, S.; Resini, C.; Arrighi, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160, 265–288.
- [21] Sas, O. G.; Domínguez, I.; González, B.; Domínguez, A. Liquid-liquid extraction of phenolic compounds from water using ionic liquids: Literature review and new experimental data using [C₂mim] FSI. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228, 475-482.
- [22] Capunitan, J. A.; Capareda, S. C. Characterization and separation of corn stover bio-oil by fractional distillation. *Fuel*, 2013, 112, 60-73.
- [23] Bharti, A.; Banerjee, T. Enhancement of bio-oil derived chemicals in aqueous phase using ionic liquids: Experimental and COSMO-SAC predictions using a modified hydrogen bonding expression. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 400, 27-37.
- [24] Stephan, C.; Dicko, M.; Stringari, P.; Coquelet C. Liquid-liquid equilibria of water + solutes (acetic acid/ acetol/furfural/guaiacol/methanol/phenol/propanal) + solvents (isopropyl acetate/toluene) ternary systems for pyrolysis oil fractionation. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 468, 49-57.
- [25] Machado, A. B. Estudo do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2007.

- [26] Kanaujia, P. K.; Naik, D. V.; Tripathi, D.; Singh, R.; Poddar, M. K.; Konathala, L. N. S. K.; Sharma, Y. K. Pyrolysis of *Jatropha Curcas* seed cake followed by optimization of liquid-liquid extraction procedure for the obtained bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 118, 202-224.
- [27] Pozo, C. del; Bartrolí, J.; Puy, N.; Fàbregas, E. Separation of value-added chemical groups from bio-oil of olive mill waste. *Industrial Crops and Products*, 2018, 125, 160-167.
- [28] Llompart, M.; Garcia-Jares, C.; Celeiro, M.; Dagnac, T. *Microwave-Assisted Extraction*, Encyclopedia of Analytical Science, 3rd ed., 2018.
- [29] Seoane, P. R.; Flórez-Fernández, N.; Piñeiro, E. C.; González, H. D., Chapter 6 - *Microwave-Assisted Water Extraction, Water Extraction of Bioactive Compounds*, From Plants to Drug Development, 2017, 163-198.
- [30] Santos, D.; Rocha, E. C. L. da; Santos, R. L. M.; Cancelas, A. J.; Franceschi, E.; Santos, A. F.; Fortuny, M.; Dariva, C. Demulsification of water-in-crude oil emulsions using single mode and multimode microwave irradiation. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189, 347-356.
- [31] Mehdizadeh, M. Chapter 4 - *Single-mode microwave cavities for material processing and sensing, Microwave/RF Applicators and Probes (Second Edition)*, For Material Heating, Sensing, and Plasma Generation, 2015, 112-152.
- [32] Wang, Z.; Hu, J.; Du, H.; He, S.; Li, Q.; Zhang, H. Microwave-assisted ionic liquid homogeneous liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of anthraquinones in *Rheum palmatum* L. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2016, 125, 178–185.
- [33] Hu, M.; Wu, L.; Song, Y.; Li, Z.; Ma, Q.; Zhang, H.; Wang, Z. Determination of Sudan Dyes in Juice Samples via Solidification of Ionic Liquid in Microwave-Assisted

Liquid-Liquid Microextraction Followed by High-Performance Liquid Chromatography. *Food Analytical Methods*, 2016, 9(7), 2124–2132.

[34] Stein, S. E. An Integrated Method for Spectrum Extraction and Compound Identification from Gas. Chromatography/Mass Spectrometry Data. *Journal of the American Society for Mass Spectrom*, 1999, 10, 770–781.

[35] Chiaradia, M. C.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Química Nova*, 2008, 31, 623-636.

[36] Sfetsas, T.; Michailof, C.; Lappas, A.; Li, Q.; Kneale, B. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218, 3317-3325.

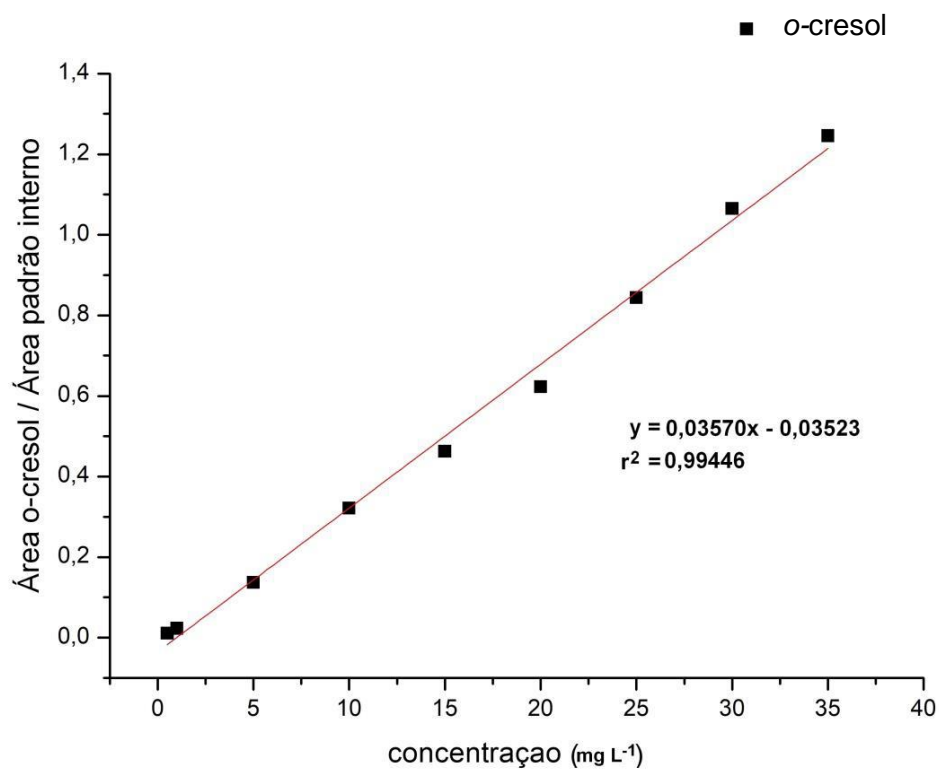
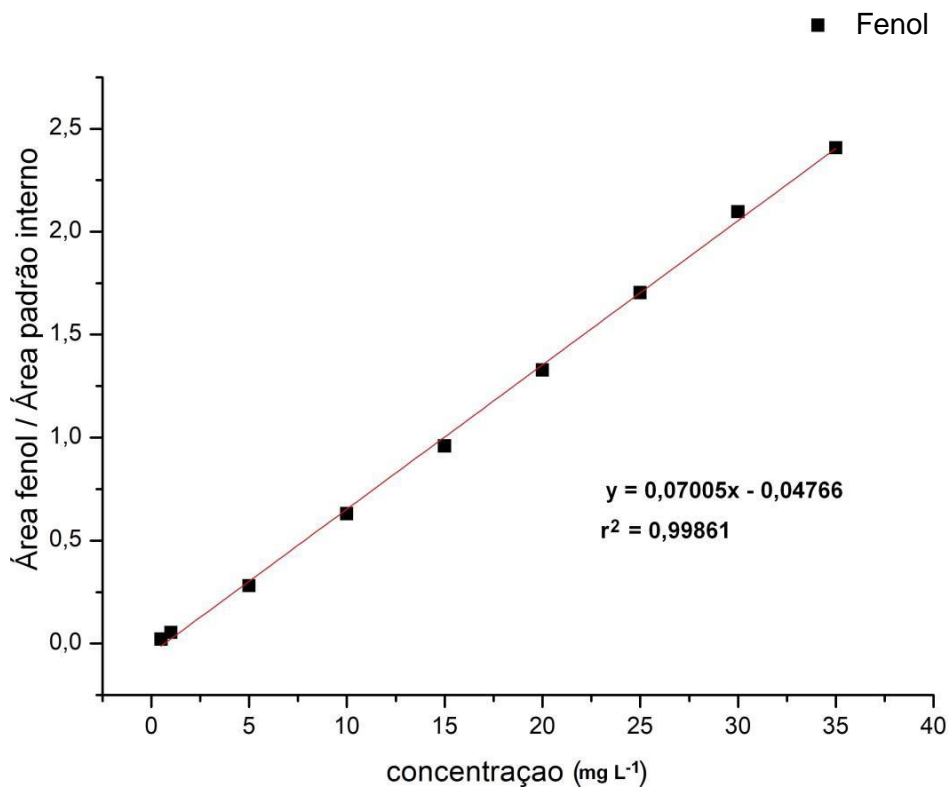
[37] Wu, K.; Gao, Y.; Zhu, G.; Zhu, J.; Yuan, Q.; Chen, Y.; Cai, M.; Feng, L. Characterization of dairy manure hydrochar and aqueous phase products generated by hydrothermal carbonization at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 127, 335-342.

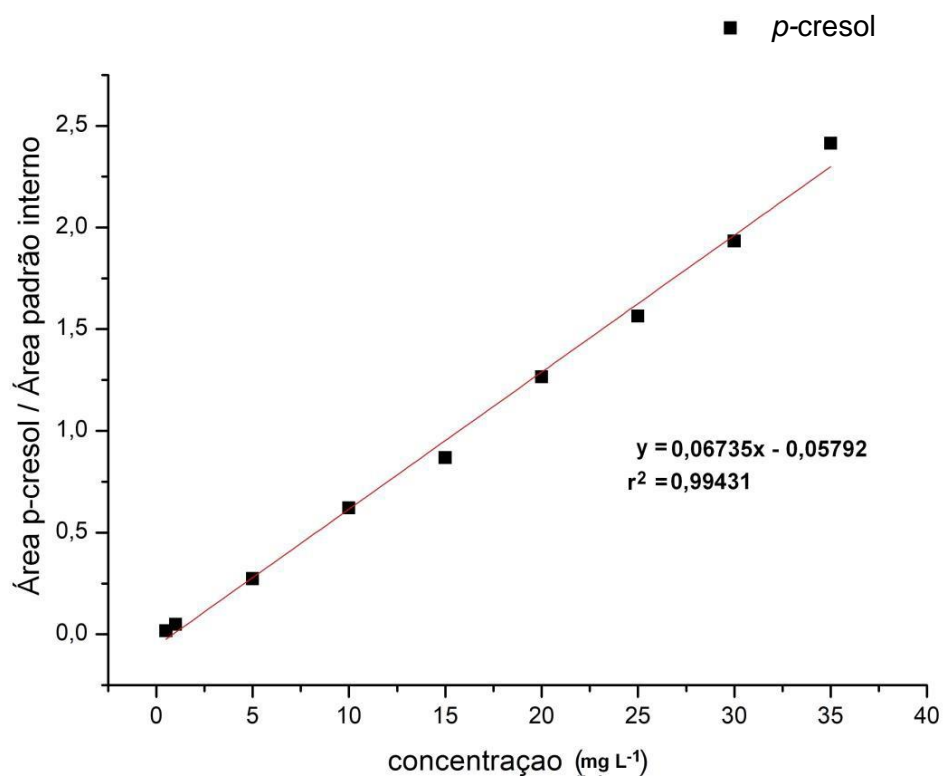
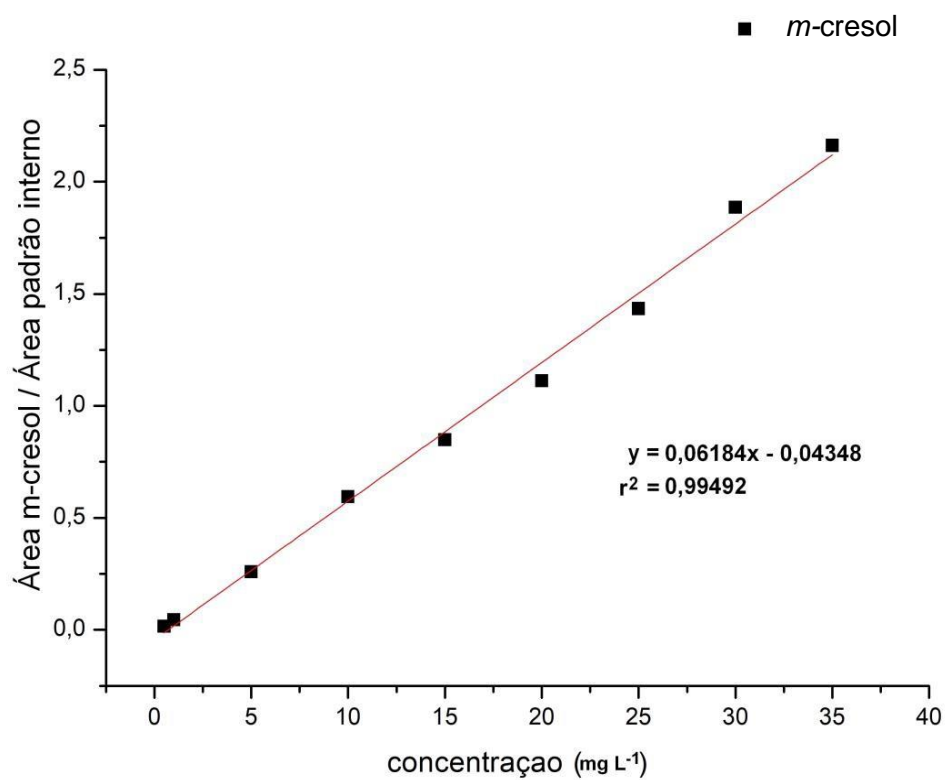
[38] Ren, S.; Ye, X. P. Stability of crude bio-oil and its water-extracted fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 132, 151-162.

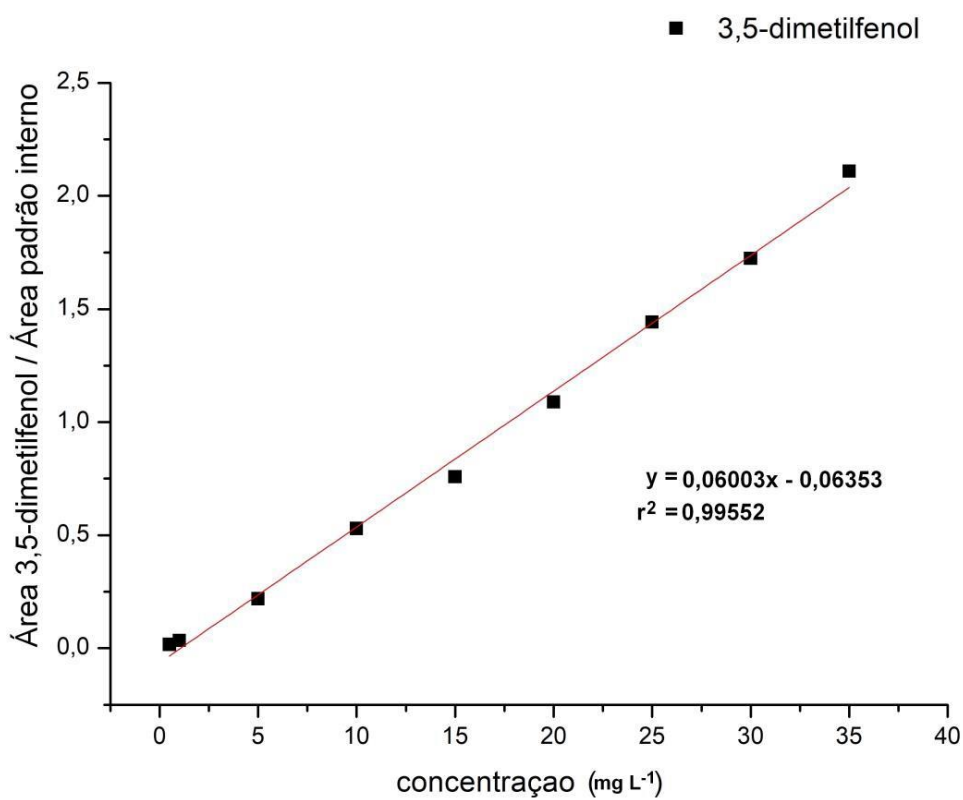
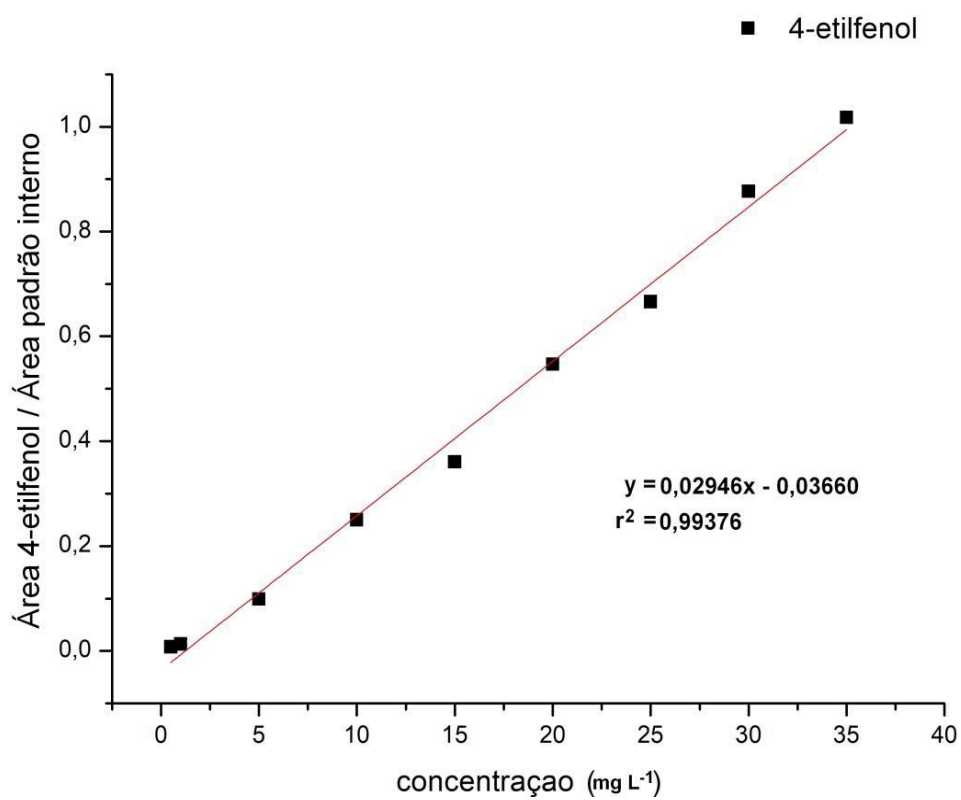
[39] Bispo, D. F. Efeito do pré-tratamento ultrassônico com K₃PO₄ para a produção de bio-óleo de vagem de feijão. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

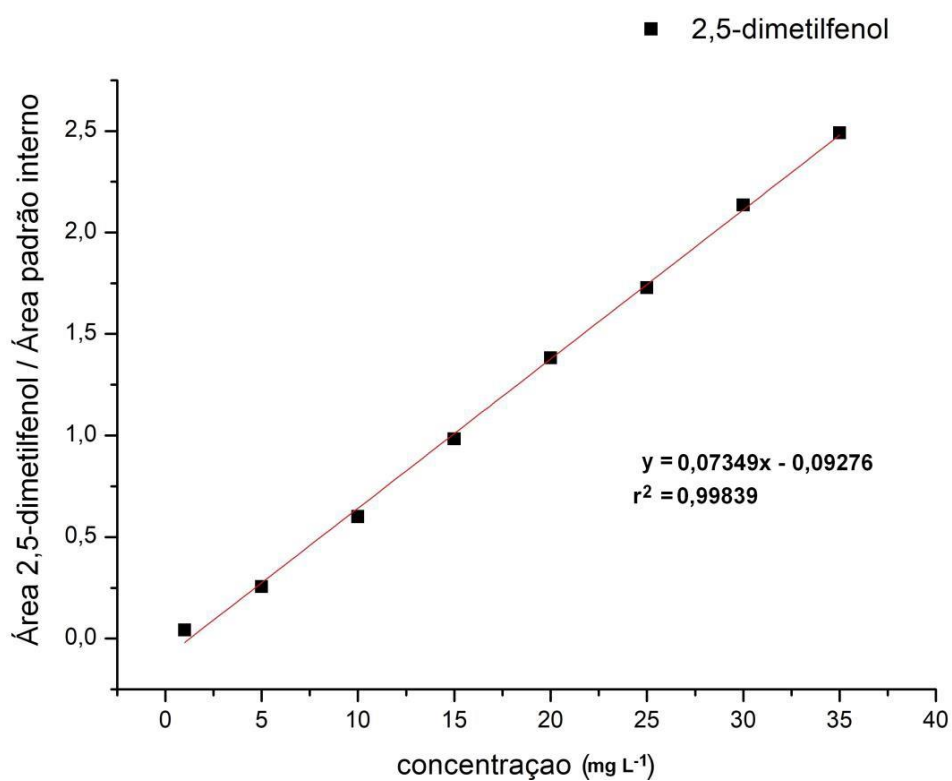
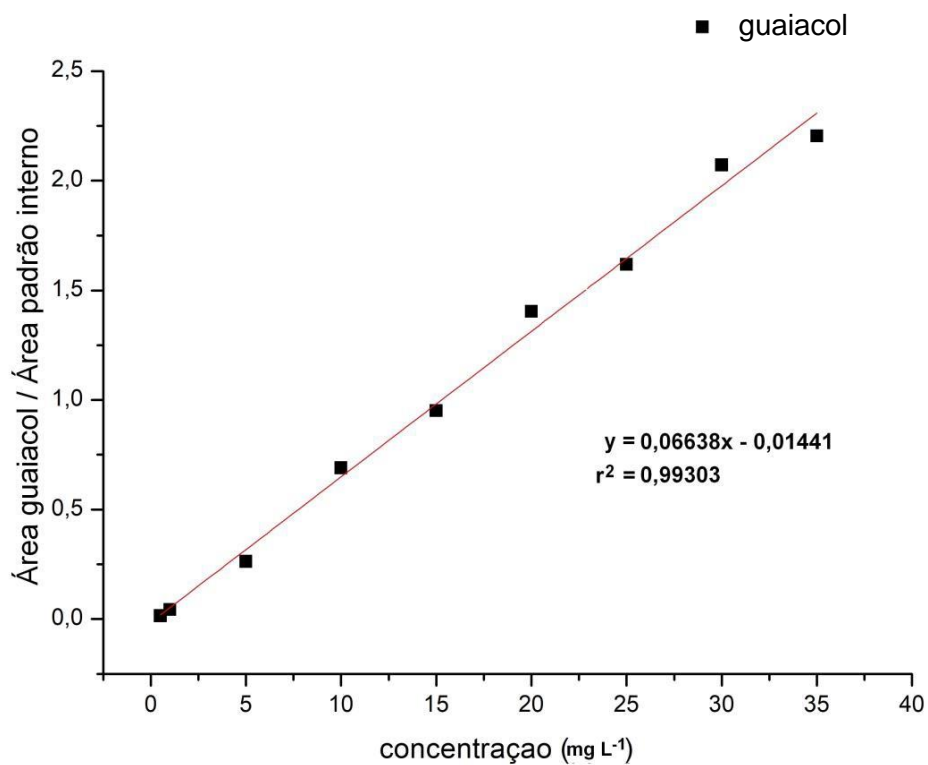
8. ANEXOS

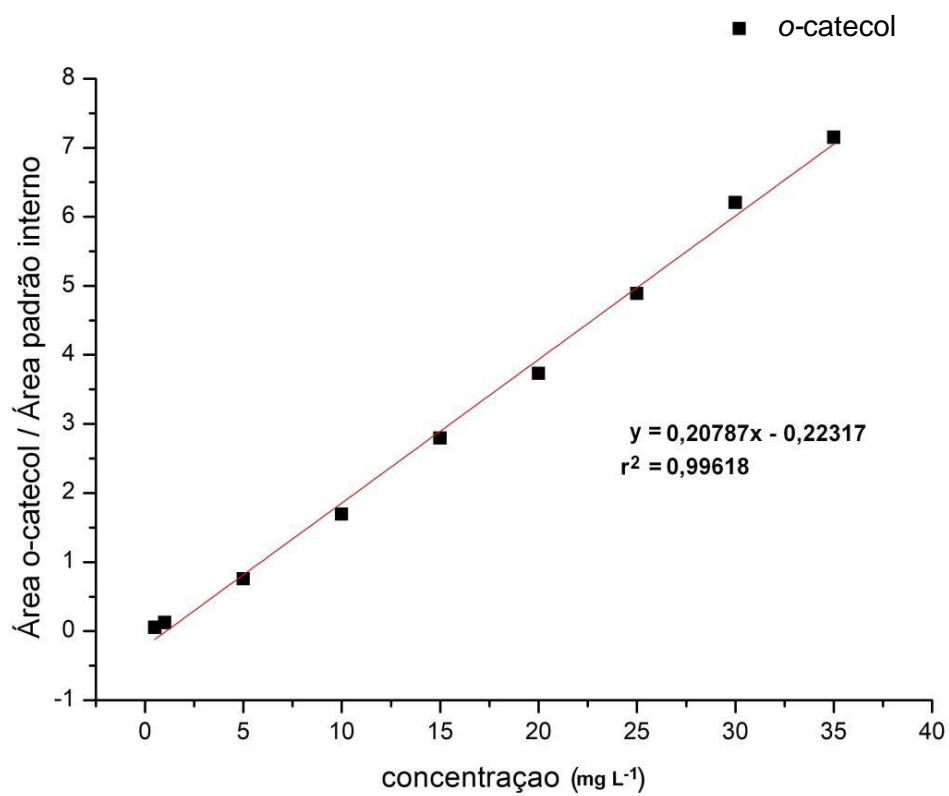
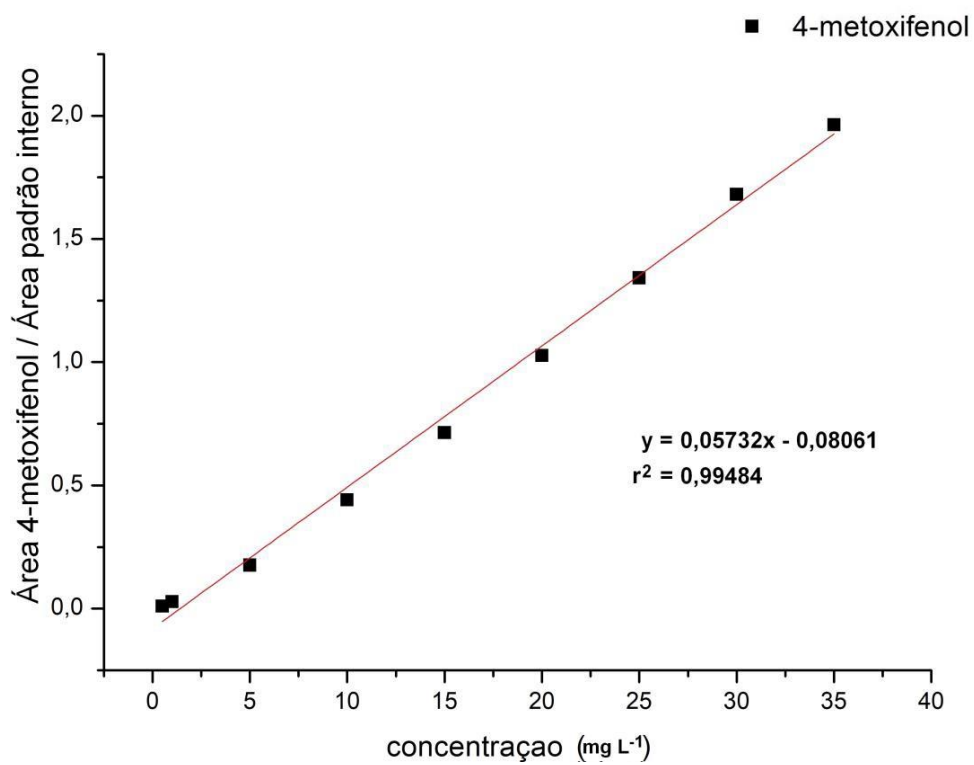
ANEXO A – Curvas de calibração dos padrões utilizados [39].

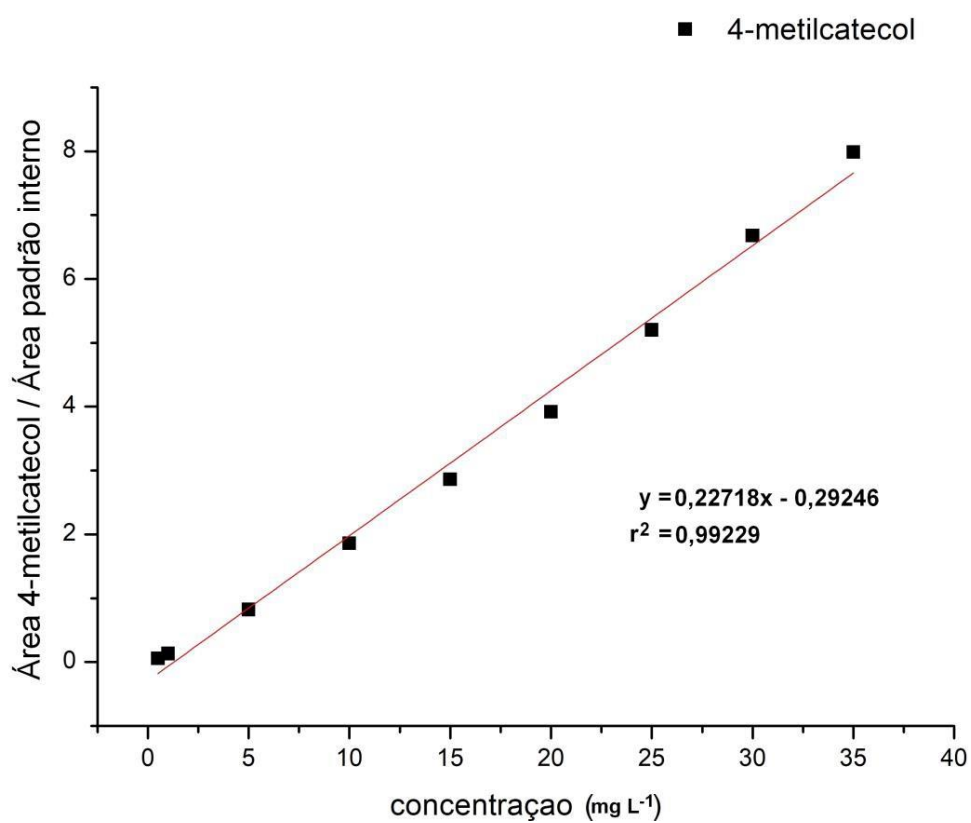
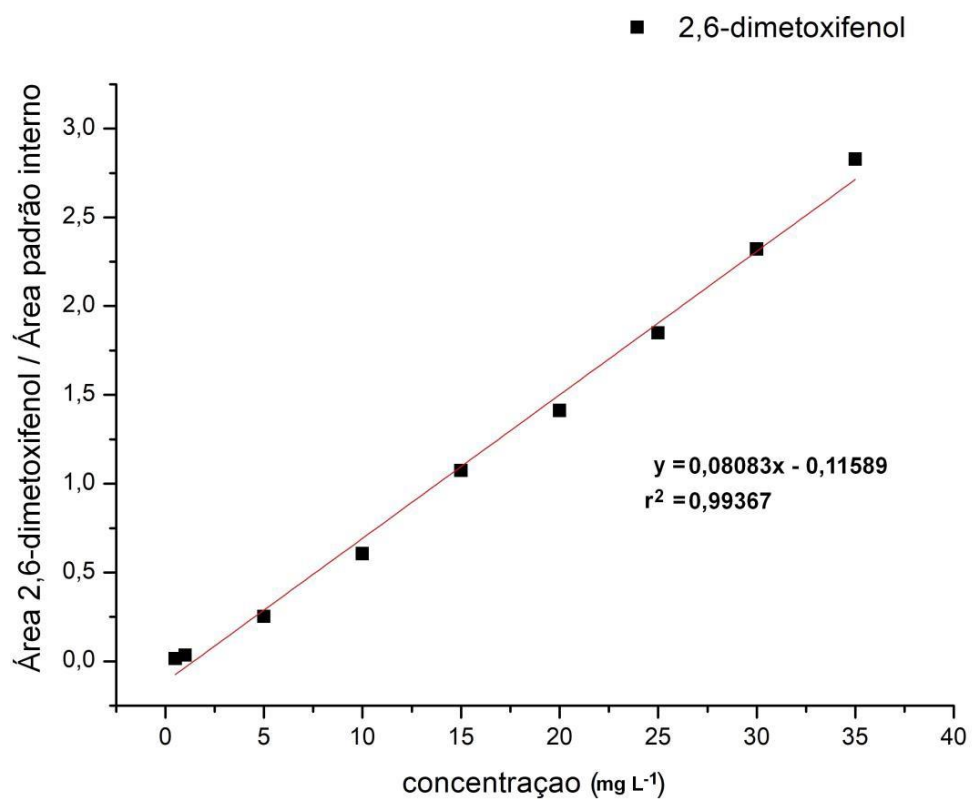


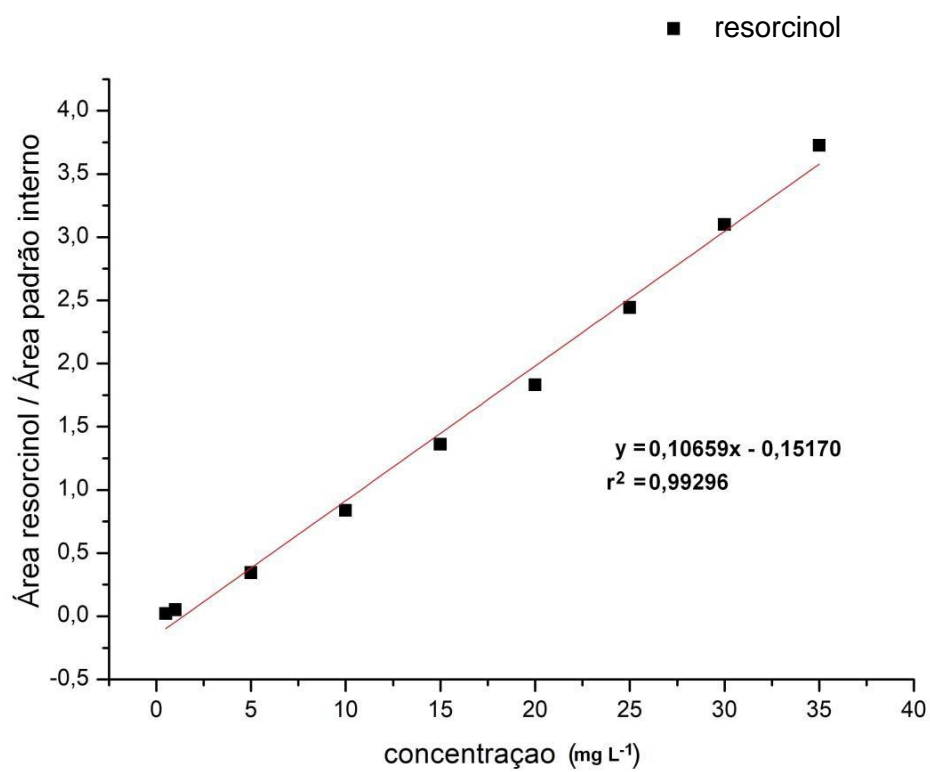
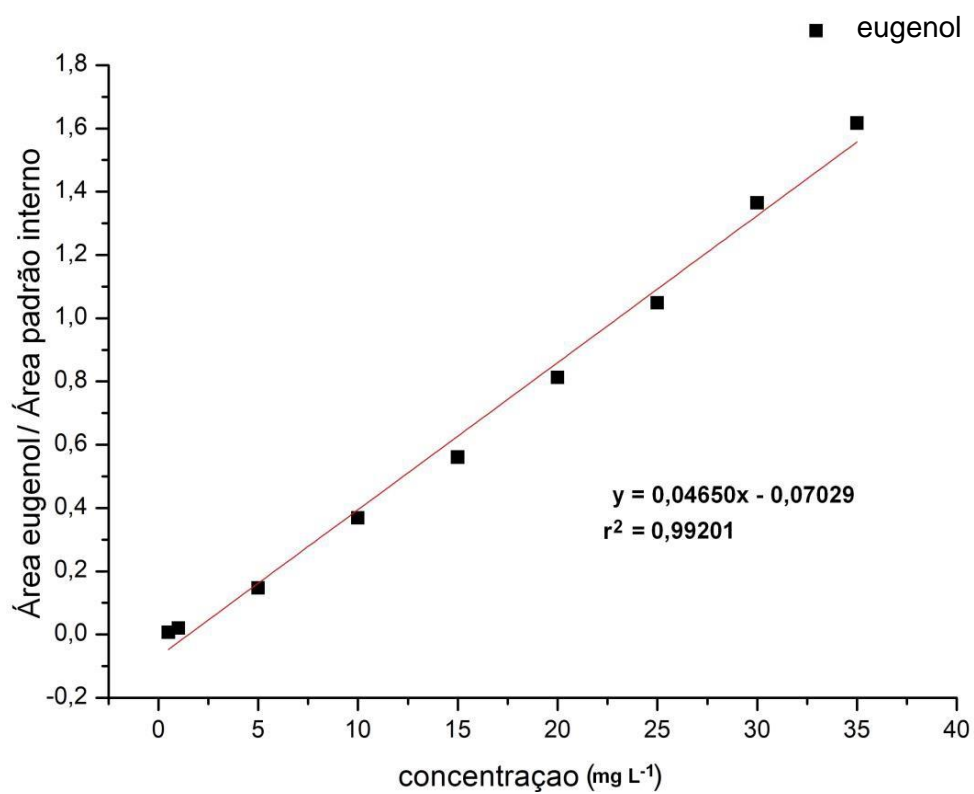












9. APÊNDICES

APÊNDICE A - Tabela com os compostos que foram tentativamente identificados na fração aquosa da pirólise de semente de goiaba.

| Nome do composto | Tempo de retenção (min) | Área |
|---|-------------------------|---------|
| Ácido 2-Metil Propanóico | 7,335 | 227959 |
| 2-Ciclopenten-1-ona | 7,483 | 180620 |
| Acetoxi Propanona | 8,043 | 624846 |
| 2-Metilpropanol | 8,239 | 8571470 |
| Ácido Butanóico | 8,553 | 963858 |
| 3-Hidroxi-2-Butanona | 8,668 | 609259 |
| N-Acetamida | 9,411 | 684319 |
| 1-(2-Furil)Etanona | 9,578 | 119314 |
| Ciclopentanona | 9,638 | 646126 |
| 2,5-Octanodiona | 10,018 | 176334 |
| 4-Hidroxi-metoxibutano | 10,093 | 2197839 |
| 3,3-Dimetil-2-Butanona Acetato | 11,136 | 171253 |
| 1-Hidroxi-2-Butanona Acetato | 11,262 | 151377 |
| Ácido 2-Cetobutírico | 11,351 | 4545737 |
| Ácido 4-Pentenóico | 11,468 | 234086 |
| 3-Metil-2-Ciclopenten-1-ona | 11,598 | 175390 |
| Ácido Pentanóico | 11,885 | 283479 |
| Etileno Glicol | 12,228 | 977988 |
| 2-Metoxifurano | 12,778 | 4902964 |
| 2,2,4,7,7-Pentametil-3,6-Dioxa-2,7-Disiloxano | 12,973 | 211576 |
| Ácido 3,4-Dimetil-2-Butenoico Gama Lactona | 13,070 | 118549 |
| 3-Metil-Pentanol | 15,080 | 420048 |
| Fenol | 15,611 | 1638401 |
| Ácido Hidroxiacético | 16,769 | 227358 |
| 2-Butanol | 18,926 | 173280 |
| Ácido 4-Oxopentanóico | 19,966 | 759196 |
| Ácido 2-Furancarboxílico | 20,072 | 210615 |
| 2-Metilfenol | 20,521 | 301316 |
| 2-Hidroximetil-tetrahidrofurano | 20,958 | 284254 |
| 4-Metilfenol | 21,114 | 696904 |
| 4,4-Dimetoxi-Butanona | 21,500 | 361845 |
| 2-Metil-3-Pentanol | 22,090 | 420354 |
| 2,2,18,18-Tetrametil-3,6,10,13,17-Pentaoxa-2,18-Disilaneonadecano | 22,536 | 878462 |
| Ácido Sórbico | 24,205 | 3881203 |
| Ácido 2-piperidinacarboxílico | 25,072 | 567826 |

| | | |
|--|--------|----------|
| Guaiacol | 25,835 | 4333228 |
| Ácido 4-hidroxibutanóico | 26,442 | 316061 |
| Ácido 2-tetrahidrofuranylbutanóico | 27,170 | 123946 |
| 4-Hidroxietil-2-Ciclopenten-1-ona | 28,499 | 137129 |
| 3,3-Dimetil-1-Ciclohexen-1-ol | 29,671 | 488616 |
| 1-Etil-Hexanol | 30,015 | 802440 |
| Ácido Propanodióico | 31,428 | 152565 |
| 2-Metoxi-5-Metilfenol | 31,630 | 2683691 |
| O-Catecol | 31,802 | 12550384 |
| Ácido Etilpropanodióico | 32,248 | 218280 |
| Ácido Metilpropanodióico | 32,639 | 220717 |
| Ácido 2-Oxooctanóico | 33,441 | 1158334 |
| 1,4-Benzenodiol | 36,270 | 182703 |
| 4-Metilcatecol | 37,042 | 4484898 |
| 3-Metoxi-4-Hidroxi-Benzaldeído | 37,201 | 592205 |
| 2,6-Dimetoxifenol | 37,673 | 3333396 |
| 3-Metilcatecol | 37,864 | 5183953 |
| Ácido 2-Cetoisocapróico | 38,375 | 1514246 |
| Ácido D-arabinônico, 2,3,5-tris-O-gama-lactona | 38,543 | 521363 |
| 1,4-Heptanodiol | 39,490 | 262633 |
| 2-Metilresorcinol | 43,225 | 1665477 |
| 5-Metil-2-Tiouracil | 45,379 | 525026 |
| 2-Metil-1,3-Butanol | 46,555 | 244009 |
| 1,2,3-Benzenotriol | 50,299 | 3842669 |
| Ácido 4-Metoxi-3-Hidroxi Benzoico | 50,620 | 387922 |
| 2-Metoxi-4-Propilfenol | 51,720 | 151186 |
| 2-Hidroximetil-1,4-Benzenodiol | 53,980 | 227281 |
| 1-{3-Metoxi-4-Fenol}Etanona | 55,359 | 299534 |
| Metil Vanilacetato | 56,856 | 1047571 |
| Levoglucosano | 62,022 | 3575375 |
| beta.-D-galactopiranosido, 2,3,6-tris-O-acetato de metila | 62,239 | 969939 |
| Ácido 3,5-Dimetoxiamandélico | 66,225 | 503711 |
| 4-(3-hidroxipropil) -2-Metoxifenol | 68,020 | 117406 |
| Ácido 4-Hidroxifeniláctico | 73,593 | 514025 |
| Palmitato de Etila | 75,377 | 641735 |
| 9-Octadecenoato de Metila | 77,805 | 144000 |
| Ácido 2,6-Dihidroxi Benzoico | 78,587 | 121605 |

APÊNDICE B - Tabelas com as concentrações dos compostos fenólicos extraídos da fração aquosa (mg. L⁻¹).

| Concentração (mg. L⁻¹) | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Compostos | EXP 1 (60 s) | EXP 2 (60 s) | EXP 3 (60 s) | EXP 4 (60 s) |
| fenol | 899,38±4,17 | 820,56 ±1,84 | 524,22 ± 14,85 | 673,69 ± 17,79 |
| o-cresol | 152,28 ± 28,69 | 148,32 ±1,82 | 88,57 ± 9,61 | 120,97 ± 2,89 |
| p-cresol | 158,46 ± 10,84 | 137,69 ±4,46 | 83,36 ±3,79 | 111,02 ± 2,92 |
| m-cresol | 363,73 ± 11,25 | 313,06±7,95 | 191,65 ± 11,55 | 250,87 ± 6,66 |
| 4-etilfenol | 15,88 ± 2,00 | 13,11±0,58 | 7,79 ± 2,07 | 12,47 ± 0,64 |
| guaiacol | 2406,37 ± 89,94 | 2162,48±23,76 | 1414,72 ± 43,74 | 1721,63 ± 24,05 |
| 2,5-dimetilfenol | 21,73 ± 0,36 | 17,43±0,60 | 11,88 ± 1,16 | 15,81 ± 0,07 |
| o-catecol | 3392,08 ± 132,67 | 3113,58±44,13 | 2187,02 ± 54,72 | 2569,64 ±67,92 |
| resorcinol | 63,35 ± 4,71 | 49,11±3,37 | 35,12 ± 3,03 | 49,02 ± 1,08 |
| 4-metilcatecol | 1323,94 ± 29,05 | 1176,05 ±16,80 | 771,90 ± 32,44 | 972,47 ± 27,40 |
| 2,6-dimetoxifenol | 1834,39 ± 106,54 | 1623,91 ±7,60 | 1063,31 ± 49,76 | 1298,69 ± 11,95 |
| eugenol | 27,04 ± 1,23 | 18,66 ±0,34 | 13,31 ± 0,65 | 17,16 ± 0,65 |
| | | | | |
| Compostos | EXP 1 (180 s) | EXP 2 (180 s) | EXP 3 (180 s) | EXP 4 (180 s) |
| fenol | 856,99± 12,58 | 878,99 ± 3,48 | 709,85 ± 24,92 | 655,65 ± 12,18 |
| o-cresol | 156,07 ± 3,27 | 162,03 ± 4,57 | 126,17 ± 0,97 | 117,79 ± 0,98 |
| p-cresol | 146,90± 1,10 | 151,05± 3,16 | 113,05 ± 5,42 | 113,09 ± 3,12 |
| m-cresol | 335,10± 9,14 | 338,94 ± 6,74 | 261,34 ± 9,78 | 248,03 ± 6,38 |
| 4-etilfenol | 13,99 ± 1,23 | 16,25 ± 0,20 | 12,55 ± 0,38 | 13,03 ± 1,25 |
| guaiacol | 2241,75 ± 47,84 | 2275,91 ± 23,07 | 1827,84 ± 33,82 | 1643,81 ± 16,90 |
| 2,5-dimetilfenol | 19,76 ± 2,59 | 20,99 ± 2,97 | 16,13 ± 0,22 | 15,70 ± 1,59 |
| o-catecol | 3222,88 ± 33,34 | 3241,76 ± 9,04 | 2734,12 ± 120,27 | 2528,53 ± 26,25 |
| resorcinol | 57,59 ± 4,96 | 59,71 ± 3,71 | 49,85 ± 2,36 | 48,94 ± 1,82 |

| | | | | |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 4-metilcatecol | 1260,12 ± 26,20 | 1263,4 ± 15,82 | 1018,76 ± 53,07 | 956,99 ± 17,22 |
| 2,6-dimetoxifenol | 1712,49 ± 61,03 | 1695,47 ± 34,42 | 1405,46 ± 57,54 | 1218,52 ± 20,06 |
| eugenol | 23,73 ± 0,81 | 21,25 ± 3,48 | 17,61 ± 0,67 | 17,99 ± 1,33 |